ALBIN HALLER

PRINCIPAUX OUVRAGES DE M. ERNEST LEBON.

Chez M. Gauthier-Villars, Quai des Grands-Augustins, 55, Paris.

Histoire abrégée de l'Astronomie. Petit in-8, en caractères elzévirs, titre en deux couleurs, avec 16 portraits et 1 Carte du Ciel; 1899 (*Ouvrage couronné par l'Académie Française*). 8 fr.

Théorie et Application des Sections homothétiques de deux quadriques. Grand in-8, avec 9 figures; 1884...... 2 fr.

SAVANTS DU JOUR : *Biographie, Bibliographie analytique des Écrits.* Grand in-8 (28-19), papier de Hollande, avec un portrait en héliogravure (*Collection honorée d'une Souscription de l'Académie des Sciences, des Ministères de l'Instruction publique de France et de Roumanie*) :

- **Henri Poincaré,** 1 vol. de IV-112 p., 2e éd., 25 Mai 1912... 7 fr.
- **Gaston Darboux,** 1 vol. de IV-96 p., 2e éd., 1er Juin 1913.. 7 fr.
- **Émile Picard,** 1 vol. de VIII-80 p., 1er Juin 1910.......... 7 fr.
- **Paul Appell,** 1 vol. de VIII-71 p., 10 Novembre 1910...... 7 fr.
- **Gabriel Lippmann,** 1 vol. de VIII-70 p., 15 Juillet 1911.... 7 fr.
- **Armand Gautier,** 1 vol. de VIII-96 p., 15 Novembre 1912.. 7 fr.
- **Albin Haller,** 1 vol. de IV-120 p., 1er Décembre 1913...... 7 fr.

Chez M. Eugène Delalain, Boulevard Saint-Germain, 115, Paris.

Traité de Géométrie Descriptive (comprenant la **Géométrie Cotée**). 2 vol. grand in-8.

Ier VOLUME. *Classe de Mathématiques,* 286 épures dans le texte; 3e éd., 1901.................................... 5 fr.

IIe VOLUME. *Classe de Mathématiques spéciales,* 199 épures dans le texte, 1 Atlas in-8 de 14 planches in-4 gravées; 1882.. 12 fr.

Table de Caractéristiques relatives à la base 2310 des Facteurs Premiers d'un nombre inférieur à 30030. Gr. in-8, 12 pages de texte, 20 Tableaux; 1906 (*Ouvrage honoré d'une Subvention de l'Association Française pour l'Avancement des Sciences*).............................. 1 fr. 50



Héliog. L. Schutzenberger *Walery phot.*

SAVANTS DU JOUR

ALBIN HALLER

BIOGRAPHIE,
BIBLIOGRAPHIE ANALYTIQUE DES ÉCRITS

PAR

Ernest LEBON,

Agrégé de l'Université,
Lauréat de l'Institut (Ac. Fr. et Ac. des Sc.),
Correspondant de l'Académie nationale des Sciences de Lisbonne
et de la Société royale des Sciences de Liége,
Membre honoraire de l'Académie de Metz.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS
LIBRAIRIE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

MASSON ET Cie
LIBRAIRIE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain, 120.

1er Décembre 1913

ALBIN HALLER

SECTION I.

BIOGRAPHIE.

NOTICE SUR M. ALBIN HALLER.

M. *Albin* Haller naquit le 7 mars 1849 à Felleringen, petite localité située non loin de Mulhouse, au fond de la riante et industrielle vallée vosgienne de Thann-Saint-Amarin. Sa famille était dans une modeste situation. Son père, patron-ouvrier, possédait un atelier de menuiserie et d'ébénisterie; sa mère, en même temps qu'elle veillait au ménage, tenait un magasin de quincaillerie. Il était l'aîné des onze enfants qui virent le jour dans ce laborieux foyer. Sa jeunesse fut semblable à celle de la plupart des enfants de la région et de sa condition. Après avoir reçu la première instruction à la petite école primaire de son pays natal, il suivit pendant trois ans les cours d'une école primaire supérieure fondée à Wesserling, bourg voisin de Felleringen, par les grands industriels de la contrée, puis il entra comme apprenti dans l'atelier paternel. Il apprenait le métier d'ébéniste depuis deux années déjà lorsque les hasards d'une conversation tenue, à son sujet, entre son père et un homme très instruit, très perspicace, M. Mœhrlin, le pharmacien de Wesserling, changèrent brusquement l'orientation de sa vie. C'était en 1865; M. Haller avait seize ans.

Dans son enthousiasme juvénile, il sembla à l'adolescent que sa vocation s'éveillait et l'appelait dans la carrière pharmaceutique. Ses parents — et cela leur assure une part de la reconnaissance générale — n'essayèrent pas un instant de le contrarier dans ses goûts. Il partit

donc pour Munster où M. Achille Gault le reçut comme élève dans sa pharmacie. Ce premier maître de M. Haller est un brillant lauréat de l'École supérieure de Pharmacie de Strasbourg. Disciple de Jacquemin, formé lui-même par Gerhardt, il avait nettement pris parti pour les théories de ce dernier. D'une intelligence remarquable, il fut le bon génie de son élève qu'il avait pris en affection et qu'il aida à trouver sa véritable voie. Il se chargea de l'éducation littéraire et scientifique de l'adolescent, l'initia au latin et, afin de lui permettre de passer son examen de grammaire, lui fit donner des leçons de grec. En 1867, M. Haller obtint à Strasbourg ce premier diplôme.

Sitôt après, M. Achille Gault l'envoya à Colmar chez son frère, pharmacien aussi. Léon Gault s'intéressa à son jeune aide dont l'intelligence vive et la grande ardeur au travail étaient pleines de belles promesses pour l'avenir. Esprit très littéraire, il donna à son protégé, en vue du baccalauréat ès sciences, des leçons de français et de latin, confiant à des professeurs du lycée le soin de lui rendre familières, sauf pour la chimie qu'il lui enseigna aussi lui-même, les notions de sciences exigées pour cet examen, dont M. Haller subit les épreuves avec succès à Strasbourg, en mai 1870.

Pour éviter tout nouveau retard dans ses études, M. Haller s'était fait remplacer à l'armée au début de cette même année. Mais, la guerre ayant éclaté, dès nos premiers revers il se hâta de gagner Belfort où il se mit à la disposition des autorités militaires. En sa qualité d'élève en pharmacie, il fut incorporé dans une compagnie d'infirmiers et envoyé à Lyon dont les hôpitaux, déjà infestés par la variole noire, furent bientôt encombrés de blessés. Il eût désiré faire campagne avec l'armée de Bourbaki, mais ses demandes réitérées de faire partie d'une des ambulances organisées à Lyon n'obtinrent pas satisfaction et, jusqu'à la fin des hostilités, il dut demeurer à l'hôpital Desgenettes où, comme infirmier de visite, il avait été chargé d'abord du service des varioleux, puis du service des blessés.

Après la guerre, une période douloureuse et difficile s'ouvrit pour M. Haller. Libéré du service militaire à la fin de mars 1871, il réussit, en passant par la Suisse, à rentrer à Wesserling. Quinze jours après son retour, son père, qu'il avait trouvé dangereusement malade, succomba. Restée seule avec sept enfants, dont trois étaient encore en bas âge, sa mère, femme admirable par le cœur et par l'esprit, ne perdit pas courage. Pour subvenir aux besoins de sa famille et permettre à son fils aîné de continuer dans la voie où il était engagé, elle exploita, aidée par la plus âgée de ses filles qui avait un an de moins que M. Haller, un restaurant où elle reçut des pensionnaires. Combien il est pénible pour une âme délicate d'accepter une pareille abnégation, M. Haller pourrait le

dire. Mais le sacrifice était accompli avec tant de calme et de simplicité que le futur savant comprit qu'une résistance serait encore plus ingrate que vaine. Les mères ne mettent-elles pas leur plus grand orgueil, ne trouvent-elles pas leurs plus intimes joies à favoriser le plus bel épanouissement des qualités et des facultés de leurs enfants? D'ailleurs, devenant allemande par contrainte, sans doute aussi était-elle heureuse de laisser à sa véritable patrie un fils qu'on devinait capable de travailler à son relèvement.

C'est ainsi que M. Haller, après avoir opté pour la France, quitta, en septembre 1871, les siens et la terre de son enfance pour aller rejoindre à Nancy son premier maître, M. Achille Gault, qui, ayant opté aussi, venait de fonder dans cette ville une nouvelle pharmacie. Tout en secondant son dévoué protecteur dans la tenue de son officine, le jeune étudiant compléta son instruction à la Faculté des Sciences et à l'École secondaire de Médecine et de Pharmacie, puis, en 1872, quand les Maîtres de l'Université de Strasbourg furent installés à Nancy, il entra comme élève à l'École supérieure de Pharmacie. Aide-préparateur à cette École en novembre 1872, il y devint préparateur de Chimie le 31 mars 1873.

Reçu pharmacien de première classe le 22 juillet suivant, l'idée d'abandonner les laboratoires ne lui vint pas à l'esprit. Comme l'avaient été ses compatriotes Wurtz, Friedel, Schutzenberger, M. Ch. Lauth, comme le furent Arth, MM. Guntz, P.-Th. Muller et beaucoup d'autres encore, ce fils de l'Alsace aux florissantes industries était irrésistiblement poussé vers la Chimie. Jamais, dans sa jeunesse, il n'avait eu l'occasion d'entrer dans les manufactures de Wesserling; mais, de bonne heure, il avait appris que les industriels, possesseurs des diverses usines de la région, recouraient aux lumières d'ingénieurs, de physiciens, de chimistes qui se livraient à des expériences dont le mystère hantait son imagination d'enfant. Au cours de ses études de pharmacie, son goût pour la Chimie s'était affirmé et aussi son tempérament personnel qui l'inclinait vers la recherche de la vérité pour la vérité. Devenir maître dans un de ces établissements où la Science s'élabore en même temps qu'elle s'enseigne, telle devint son ambition. Il prépara donc la licence ès sciences physiques. Par bonheur pour lui, depuis l'arrivée des anciens Maîtres de l'Université de Strasbourg, les idées de Gerhardt et la notation atomique avaient, à Nancy, prévalu dans tous les cours de Chimie. Mais ses connaissances mathématiques demandaient à être complétées. Aussi dut-il, pendant la première des deux années de travail qu'exigea sa préparation à la licence, consacrer une grande partie du peu de temps dont il disposait à étudier un cours de mathématiques spéciales. Il prenait les leçons qui lui étaient indispen-

sables, et, comme sa mère ne pouvait lui envoyer aucun subside et que ses appointements de préparateur ne s'élevaient qu'à 1300 francs, pour faire face à ce surcroît de dépenses, il donnait lui-même force leçons.

M. Haller, qui montrait un talent exceptionnel, fut chargé dès 1877 d'un cours de Chimie analytique à l'École supérieure de Pharmacie de Nancy. Le 20 mars 1879, il soutenait brillamment en Sorbonne sa Thèse de doctorat ès sciences physiques et, un mois après, il concourait pour l'agrégation des Écoles supérieures de Pharmacie. Dès lors, il s'élève d'une manière continue jusqu'aux plus hautes dignités scientifiques. De 1879 à 1883, tout en conservant ses fonctions d'agrégé à l'École de Pharmacie où, en sus, l'organisation des laboratoires et des collections lui incombait, il est maître de conférences de Chimie à la Faculté des Sciences de Nancy. En 1882, il est chargé du cours de Pharmacie chimique à l'École supérieure de Pharmacie. Il quitta cette École le 3 novembre 1884 pour rester à la Faculté des Sciences où, le 25 octobre 1884, il avait succédé, dans la chaire de Chimie à Forthomme, son Maître vénéré. En 1887, sur un beau Rapport de Friedel (¹), l'Académie des Sciences lui décerna le prix Jecker *ex æquo* avec M. Arnaud. En 1890, il joignit à ses fonctions de professeur celles de directeur de l'Institut chimique dont il avait obtenu la création à la Faculté des Sciences de Nancy. L'Académie des Sciences de Paris l'élut membre correspondant le 12 janvier 1891 et l'Académie de Médecine de Paris lui accorda le 3 mars la même distinction. Plus tard, en 1897, sur un très élogieux Rapport de Grimaux (²), le prix Jecker lui fut attribué intégralement. Sa réputation de savant était si bien établie que, le 29 juillet 1899, il fut appelé à la Sorbonne, pour remplacer, dans sa chaire de Chimie organique, l'illustre Friedel que la mort venait de frapper. Cet honneur fut sensible et cruel aux Nancéiens; aussi leurs louanges et leurs regrets accompagnèrent-ils leur ancien maître dans sa nouvelle chaire (³). Peu de temps après son arrivée à Paris, le 26 novembre 1900, M. Haller était élu membre titulaire dans la Section de Chimie de l'Académie des Sciences. En 1905, il se vit confier, outre sa chaire de Chimie organique, la direction de l'École municipale de Physique et de Chimie industrielles de Paris. Depuis 1900, sept Ministères l'ont nommé membre ou président de Commissions importantes où, grâce à sa haute compétence en Chimie appliquée, il rend de nombreux services. Enfin, en 1911, la cravate de Commandeur de la Légion d'Honneur lui fut donnée. Heureux de saisir cette occasion qui s'offrait à eux de célébrer les mérites de M. Haller et de fêter le 40ᵉ anniversaire de son entrée dans l'Enseignement, quelques savants, MM. Appell, Guntz, Hanriot, Pagès, Charon, sous la présidence de M. Armand Gautier, prirent l'initiative de rendre hommage à l'éminent

chimiste. Le 2 février 1913, au milieu d'un grand concours d'amis, de savants, de collaborateurs, d'élèves, d'admirateurs parmi lesquels se trouvaient de nombreux industriels, une médaille commémorative, gravée à son effigie, lui fut remise en témoignage de sympathie, d'admiration et de reconnaissance. La renommée de M. Haller s'étend à l'Étranger où il jouit d'une grande autorité scientifique : les Académies royales de Roumanie, de Bavière, de Turin, de Bologne, de Danemark, l'Académie impériale de Saint-Pétersbourg l'ont appelé dans leur sein, ainsi que la *Royal Institution* de Grande Bretagne, les Sociétés royales de Göttingue et de Christiania. C'est grâce à son intervention et à celle de M. Ostwald que fut créée, en 1911, l'Association internationale des Sociétés chimiques dont le rôle est d'unifier la nomenclature chimique et de supprimer, par l'adoption d'une langue internationale, le travail considérable auquel se livrent les Sociétés chimiques de France, d'Allemagne et d'Angleterre, pour résumer, chacune dans sa langue, la littérature chimique du monde. M. Ernest Solvay, avec qui M. Haller entra en négociations au cours de l'année 1913, dota cette Association, qui tint ses premières réunions à Paris en 1911, à Berlin en 1912, à Bruxelles en 1913, des ressources nécessaires à son fonctionnement régulier.

Les titres et distinctions dont M. Haller fut comblé au cours de sa brillante carrière scientifique ne sont pas les véritables événements de la vie de ce savant, car, en aucune circonstance, il ne dirigea son activité scientifique vers l'acquisition d'un avantage personnel, pratique ou glorieux. Dédaigneux de considérer la hauteur à laquelle il pourrait atteindre, il ne songea qu'à bien servir la Science et le Pays. De son labeur ininterrompu, émanèrent deux œuvres très différentes bien qu'étroitement liées : l'une de science pure, l'autre d'organisation.

Les premiers travaux personnels de M. Haller remontent à 1875. Après avoir abordé divers sujets de recherches, il s'attacha finalement, à partir de 1877, à la très délicate et très difficile étude du camphre. Cette étude, dont il consigna les premiers résultats dans sa Thèse de doctorat ès sciences physiques, intitulée *Contribution à l'étude du camphre et d'un certain nombre de ses dérivés*, peut être considérée comme l'axe de toute son œuvre scientifique.

Lorsque M. Haller entreprit ses expériences sur le camphre et ses dérivés, il y avait déjà plus d'un siècle que de nombreux savants, parmi lesquels figurent des Maîtres éminents comme Liebig, Dumas, Berthelot, Kekulé, V. Meyer, essayaient d'établir la fonction du camphre et sa structure moléculaire. Seul Berthelot, qui, en partant de l'essence de térébenthine, était parvenu à réaliser la synthèse du camphre, avait

pu émettre une opinion sur la fonction de ce corps : aucune certitude n'étant acquise à son hypothèse, le problème de la constitution du camphre et, partant, de sa fonction restait à résoudre. Ce n'est pas que M. Haller ait jusqu'ici pleinement réussi où ses devanciers, même les plus illustres, avaient échoué ; mais, par les recherches qu'il a poursuivies, tantôt seul, tantôt en collaboration avec ses élèves, il est parvenu à faire avancer d'un pas important la solution de la question.

La cause de l'insuccès de ses prédécesseurs étant l'insuffisance du nombre des dérivés qu'ils pouvaient examiner, M. Haller s'appliqua, dès l'abord, à multiplier le nombre de ces dérivés. C'est à lui qu'on doit la préparation du camphre iodé, du camphre cyané, des camphres alcoylés, du camphre cyanobenzoylé, du benzylidène, du benzylcamphre, etc., parmi lesquels le camphre cyané est particulièrement intéressant. Il avait consacré ses premiers efforts à le produire, car, selon lui, comme tous les dérivés cyanés connus, ce composé devait être fécond en dérivés. Le fait était réel : se prêtant à un ensemble de réactions, de substitutions et d'hydratations, le camphre cyané donne naissance à tout un cortège de dérivés nouveaux. Mais, ce qui offre un grand intérêt pour la théorie, c'est que deux de ces dérivés, l'acide camphocarbonique et l'acide homocamphorique permettent de régénérer le camphre. L'importance de la découverte du camphre cyané éclatera complètement si l'on ajoute que, par une suite de réactions méthodiques, M. Haller ayant pu préparer l'acide homocamphorique en partant de la campholide, produit de réduction de l'acide camphorique, homologue inférieur de l'acide homocamphorique, le problème de la synthèse du camphre, molécule compliquée à deux noyaux, se trouve réduit au problème de la synthèse de l'acide camphorique, molécule à un noyau et, par suite, incontestablement plus simple.

Ce n'est pas le seul résultat capital auquel M. Haller ait abouti dans ses recherches sur le camphre. L'acide camphorique et l'acide homocamphorique ayant la propriété de fournir chacun deux éthers acides différents, leur fonction d'acides bicarboxylés avait été mise en doute. En montrant que la différence observée entre les deux éthers acides produits par chacun des acides vient de ce que les deux carboxyles de ces acides ont des points d'attache différents, M. Haller a établi, de la manière la plus rigoureuse, la fonction bicarboxylée de l'acide camphorique et de l'acide homocamphorique.

A côté de ces belles recherches, il faut donner une mention spéciale à la série des dérivés du camphre qu'on obtient par condensation des aldéhydes et des cétones aromatiques, substituées ou non substituées, avec le camphre sodé. Cette réaction, effectuée pour la première fois avec le camphre, fut ensuite appliquée par M. Vallach à d'autres

cétones à chaîne fermée. Les nouveaux et multiples composés mis au jour, dont les principaux types sont le benzylidènecamphre et le camphodiphénylméthane, se sont prêtés à une série de réactions aussi intéressantes qu'inattendues et ont, entre autres, fourni par réduction des alcoylcamphres.

Ses études sur le camphre ont naturellement amené M. Haller à s'occuper successivement de toutes les variétés de camphres et de bornéols et à élucider définitivement leur isomérie. Il montra que tous les camphres, qu'ils soient d'origine naturelle ou artificielle, sont chimiquement identiques et qu'ils ne diffèrent que par leur pouvoir rotatoire. Il en est de même des bornéols ou camphols naturels. Quant aux bornéols artificiels, M. Haller fit voir que si les uns sont identiques aux produits naturels, d'autres, les isobornéols ou isocamphols de M. de Montgolfier, s'en distinguent par un ensemble de propriétés parmi lesquelles il mit surtout en évidence celle-ci, qui est relative à l'action des dissolvants : tandis que le pouvoir rotatoire des bornéols ne change pour ainsi dire pas, quel que soit le dissolvant employé, celui des isobornéols varie notablement avec chaque catégorie de solvants. Les différences constatées dans les caractères de ces deux groupes de camphols ont conduit M. Haller à émettre l'opinion, aujourd'hui acceptée par tous les chimistes, qu'on peut considérer les isobornéols, ou isocamphols, comme des isomères stéréochimiques des bornéols ordinaires.

D'autres travaux de M. Haller, sans se rapporter au camphre, trouvent cependant leur point de départ dans les recherches précédemment exposées. Telle est, par exemple, la longue étude qu'il entreprit sur les dérivés cyanés de la série grasse et de la série aromatique, étude qui le conduisit à découvrir, dès 1882, l'éther cyanomalonique, type de toute une classe de composés à fonction nouvelle. Les représentants de cette nouvelle classe de corps se comportant comme de véritables acides forts, et cela sans contenir le groupe carboxyle regardé auparavant comme caractéristique des acides organiques, M. Haller appela *acides méthéniques* et *acides méthiniques* ces nouveaux composés qui résultent de l'accumulation de radicaux négatifs dans le méthane et dont la fonction, nettement acide, n'a rien de commun avec celle des acides carboxylés. C'est au cours de ces études que M. Haller, en collaboration avec M. Held, réalisa, par un procédé nouveau, la synthèse de l'acide citrique.

Il est impossible d'entrer ici dans le détail de tous les travaux effectués par M. Haller dans son laboratoire; cependant, on donnerait une idée incomplète de la fécondité du labeur de cet éminent chimiste, si l'on omettait de citer, parmi les recherches importantes que lui ont suggérées ses études sur le camphre et la classe des pseudo-acides

qu'il a découverts, sa recherche de l'action de la potasse alcoolique sur l'urée, la sulfourée et les urées mono- et bi-substituées, ses expériences sur les combinaisons glycidiques; les études qu'il poursuit, depuis 1904, sur une série de substitutions où il emploie comme agent intermédiaire, au lieu de sodium, l'amidure de sodium qui en présente tous les avantages et en supprime les inconvénients. La première l'a conduit à la découverte d'une réaction qui est précisément l'inverse de celle de Wœhler; de plus, elle lui a permis de corroborer, dans les conditions où s'effectue cette réaction, la constitution attribuée à ces urées par M. Armand Gautier. Les secondes, tentées ou réussies, en même temps que par M. W. Traube, sur plusieurs molécules, lui permirent ensuite de réaliser, en commun avec M. Gustave Blanc, la synthèse de l'acide térébique et de l'acide pyrotérébique. Quant aux dernières, elles sont particulièrement fécondes en résultats originaux. Appliquées au début à des cétones cycliques, comme le camphre, la menthone, la thuyone, le cyclohexanone et les méthylcyclohexanones, toutes molécules qui ont pu être converties en dérivés mono- et polyalcoylés, elles ont amené M. Haller, en commun avec M. Camille Martine, à effectuer la synthèse de la menthone et du menthol. Plus tard, ces mêmes réactions le conduisirent, en collaboration avec M. Edouard Bauer, à préparer des acétones hexasubstituées et des trialcoylacétophénones, ces dernières fournissant, par dédoublement, toute une gamme d'acides trialcoylacétiques dont on ne connaissait encore que le premier terme, l'acide pivalique ou triméthylacétique.

On doit encore à M. Haller, aidé par M. Alfred Guyot, avec une longue suite de recherches sur des dérivés de l'anthraquinone et des phtaléines, une synthèse du vert phtalique qui élucide d'une façon définitive la constitution de ce colorant. C'est encore à lui qu'est dû un nouveau procédé de séparation des alcools terpéniques qui a reçu des applications très étendues dans l'industrie des parfums.

Enfin, c'est aussi à M. Haller que revient la découverte de l'alcoolyse, propriété que possèdent les alcools de dédoubler, sous l'influence de catalyseurs, comme l'acide chlorhydrique, certaines molécules en d'autres où le radical alcoolique prend la place d'un des constituants de ces molécules. L'alcoolyse est donc l'analogue de l'hydrolyse.

Au cours de ses études de Chimie organique, M. Haller aborda souvent, et avec succès, des questions de Chimie physique. C'est ainsi qu'il étudia avec M. Guntz la chaleur de neutralisation de certains représentants de la classe des pseudo-acides méthéniques et avec M. P.-Th. Muller les propriétés optiques d'un grand nombre de dérivés de corps actifs. Notamment, il a effectué de multiples mesures réfractométriques et polarimétriques sur des dérivés du camphre et d'autres

molécules cycliques. Ayant remarqué que le pouvoir réfringent des molécules actives s'exalte chaque fois que s'exalte leur pouvoir rotatoire, il démontra que cette exaltation est due à la fixation de certains chaînons, par l'intermédiaire de doubles liaisons, sur les noyaux renfermant le carbone asymétrique et que, d'ailleurs, la même exaltation du pouvoir rotatoire et du pouvoir réfringent se produit quand on transforme des molécules aliphatiques actives en molécules cycliques.

Tous ces travaux de M. Haller ont été le point de départ d'un grand nombre de Thèses ([1]) soutenues soit à Nancy, soit à Paris et de beaucoup de Notes et de Mémoires qui constituent, pour la plupart, des applications des méthodes imaginées par M. Haller, ou un prolongement des travaux exécutés dans son laboratoire par lui seul, ou avec la collaboration de ses préparateurs.

En M. Haller, à côté de l'homme de laboratoire, il y a l'homme d'action. Pendant que le savant, poussé par un ardent désir de découvrir le secret de la nature intime des corps, édifie son œuvre de science pure, s'attaquant aux problèmes les plus élevés de la Physique et de la Chimie, n'abandonnant une recherche qu'après avoir trouvé l'explication rationnelle des phénomènes qu'elle lui a révélés, le français est, dans son domaine, un des ouvriers les plus hardis, les plus zélés de cette œuvre de salut pour l'industrie nationale : la réorganisation de l'Enseignement supérieur.

A l'heure où M. Haller débuta dans la carrière universitaire, la France avait, pour l'industrie chimique, perdu la prépondérance qui, en moins d'un demi-siècle, était passée à l'Allemagne. Cette nation avait été menée au succès par son sens pratique; car, sa supériorité industrielle, elle la devait à la remarquable organisation de son enseignement supérieur et à l'esprit de suite, la volonté tenace de ses chefs d'usines. Deux principes vivifiaient l'enseignement supérieur allemand et permettaient aux Universités de remplir, selon l'expression de M. Haller, leur rôle de *source fécondante :* c'étaient la liberté des études et surtout l'union étroite de la science et de la technique, la collaboration incessante du laboratoire et de l'usine. Depuis 1825, date où Liebig avait créé, à l'Université de Giessen, le premier laboratoire où la Science n'était plus cultivée uniquement pour elle-même, mais aussi en vue de la meilleure utilisation par l'industrie des données fournies par la théorie, l'Allemagne possédait des chimistes de carrière, formés soit dans les Universités, soit dans des Instituts ou des Écoles techniques, qui, pliés aux méthodes scientifiques, munis de connaissances théoriques approfondies, capables d'initiative, étaient très appréciés et très recherchés des industriels.

En France, le principe fécond de l'union étroite de la science et de l'industrie, principe qui au temps de la prospérité avait prévalu, était oublié, négligé ou méconnu. Les laboratoires étaient devenus des sanctuaires de science pure, où ne parvenait pas le bruit de l'usine, et l'usine vivait d'empirisme et de routine. Cependant, l'industrie bénéficie des progrès de la science et, en échange, elle pose souvent aux théoriciens des problèmes inattendus. Des savants, et non des moindres, s'étaient toujours trouvés, il est vrai, pour rappeler que l'industrie ne peut vivre et se développer que si elle repose sur des bases scientifiques solides. Chaptal, Gay-Lussac, J.-B. Dumas, Chevreul avaient été les partisans clairvoyants et convaincus de l'industrie scientifique. Mais, les industriels, endormis par leurs succès passés, étant restés sourds à la voix de la sagesse, les savants « s'étaient drapés dans leur manteau de science pure ».

Aussi, quand la Chimie, élargissant considérablement son domaine, eut commencé à exploiter cette véritable mine qu'est le goudron de houille et qu'elle se fut imposée à la médecine et à l'hygiène, l'Allemagne se trouvait en état de tirer des découvertes scientifiques le maximum de profit industriel et commercial, alors que la France était absolument désarmée pour cette lutte économique. La leçon des événements suscita de nouvelles énergies; d'autant plus que d'autres nations, comme l'Amérique et la Russie, s'annonçaient, dans un avenir peut-être proche, rivales redoutables. De nouveaux champions de l'union scientifique et industrielle, prêts à tous les efforts, à tous les sacrifices, se levèrent donc pour essayer de rendre à la France son ancien avantage. Et si, parmi eux, il en est un qui se distingua plus que les autres, tant par les résultats auxquels il sut parvenir que par la nouveauté, la hardiesse de ses entreprises, ce fut certainement M. Haller.

Ce jeune chimiste souffrait de voir si menacé l'avenir de l'industrie chimique française. Il était déjà pénétré de cette idée qu'il exprima si souvent plus tard, en particulier dans ses Rapports sur les Expositions de Chicago et de Paris [5] : « *Le développement progressif de l'industrie suit parallèlement celui de la Science elle-même, et les nations où la production intellectuelle est la plus intense, la mieux utilisée, sont celles qui finissent par avoir la suprématie au point de vue industriel* ». S'inspirant donc de ce qui se faisait en Allemagne depuis Liebig, il commença, dès qu'il fut nommé maître de conférences à la Faculté des Sciences de Nancy, c'est-à-dire en 1879, une grande campagne en faveur de la création d'un vaste Institut chimique où seraient formés, à côté de professeurs, des chimistes de profession qui, pour le plus grand profit des producteurs, recevraient, avec l'instruction pratique, une solide instruction théorique. Dans cet Institut, la spéculation et la technique devaient se

coudoyer et se prêter un mutuel appui pour collaborer à cette œuvre commune : la mise en valeur des découvertes de la science en vue de l'accroissement de la puissance et de la richesse nationales.

Il est malaisé de deviner au prix de quels efforts M. Haller réussit à obtenir la création de cet Institut; comme il le disait lui-même à propos de Friedel ([6]), « Ceux-là seuls, dont la carrière a été marquée de créations semblables, savent ce qu'il faut de volonté, d'efforts continus et de persévérance pour convaincre les uns, secouer l'indifférence des autres et pour faire adopter une manière de faire qui n'est pas consacrée par les traditions ». Toujours est-il que sa proposition, accueillie favorablement dès le début par Forthomme, reçut en 1883 l'approbation d'Albert Dumont, alors directeur de l'Enseignement supérieur; mais elle n'aboutit définitivement qu'en 1889 lorsque, grâce aux libéralités que l'Université de Nancy sut obtenir du Ministère de l'Instruction publique, de la ville de Nancy, du département de Meurthe-et-Moselle et de celui des Vosges, le successeur de Dumont, M. Louis Liard, put fonder l'Institut chimique de Nancy ([7]). Cet Institut, qui ne tarda pas à devenir prospère, puisque le nombre des élèves qui y travaillaient passa de 6, lors de l'ouverture, à 90 en 1899 et à 140 en 1910, était la première réalisation de l'idée féconde de la décentralisation scientifique.

Dès que le succès de l'Institut chimique fut assuré, prévoyant l'importance qu'allait prendre, dans l'étude des équilibres et des réactions chimiques, la Chimie physique et l'Électrochimie, M. Haller élabora le projet de la création, toujours à la Faculté des Sciences, d'un nouvel Institut, le premier en France où ces deux sciences seraient étudiées et où, auprès d'elles, trouverait place la chimie tinctoriale si utile dans la région vosgienne. Il entreprit donc une nouvelle campagne où allait s'affirmer le succès de la cause qu'il avait tant plaidée, car, après avoir obtenu des pouvoirs publics les crédits nécessaires à la création de l'Institut chimique, après avoir vu dans les différentes Universités de nombreux savants suivre avec enthousiasme l'exemple qu'il avait donné, il allait, pour la création de ce nouvel Institut, obtenir les subsides des industriels eux-mêmes ([8]). Françaises et mêmes étrangères, nombreuses furent les sociétés ou les entreprises privées qui, spontanément, répondirent à l'appel vibrant qu'il leur adressa. Aussi, trois ans lui suffirent-ils pour réunir les 300000^{fr} qui devaient lui permettre de réaliser son nouveau projet. En novembre 1899 s'ouvrit cet Institut où fut créée, pour la première fois dans les Universités françaises, une chaire de Chimie physique. L'élan était donné. Bientôt, M. Haller eut la joie de voir le Conseil général de Meurthe-et-Moselle et le Conseil municipal de Nancy compléter son œuvre en fondant deux nouvelles chaires : l'une de

Chimie industrielle, l'autre de matières colorantes organiques, teinture et impression.

A Paris, il continua son œuvre organisatrice. Tout en demeurant professeur à la Sorbonne, il devint, en 1905, directeur de l'École municipale de Physique et de Chimie industrielles. C'était pour lui une nouvelle occasion de rendre à l'industrie de précieux services. Datant de 1883, cette École, pour bien répondre à sa mission, avait besoin d'être rajeunie. Déjà M. Ch. Lauth, à qui il succédait, avait commencé la reconstruction de l'École dont l'installation était devenue insuffisante. M. Haller s'occupa activement de la continuation des travaux qui sous peu seront achevés, et il veille à l'agencement des divers laboratoires de Chimie et de Physique. Mais c'est surtout par sa réforme du programme d'enseignement que sera marqué son passage à la direction de cette haute école pratique. Désireux de mettre les élèves en mesure d'attaquer les problèmes les plus variés, les plus inattendus que pourrait un jour leur poser l'industrie, il éleva le niveau de leurs connaissances théoriques générales, transforma les cours de Mathématiques, pour les rendre plus appropriés aux exigences des carrières vers lesquelles conduit l'École, et obtint la création d'une Chaire de Mécanique appliquée et d'un cours de Chimie physique.

La justesse de ses vues, l'opportunité de ses réformes, la parfaite adaptation à leur rôle des laboratoires qu'il établit valurent à M. Haller d'être, ainsi que l'a révélé M. le Doyen Paul Appell ([9]), l'inspirateur de la Faculté des Sciences pour la partie des laboratoires pratiques destinés aux ingénieurs chimistes dans le nouvel Institut chimique de la rue d'Ulm.

D'autre part, depuis l'année 1903, M. Haller s'est fait, comme l'a mis en relief M. Hanriot ([10]), le bienfaiteur des ouvriers des usines, en sa qualité de Président de la Commission d'Hygiène industrielle au Ministère du Commerce et de l'Industrie. Le rôle de cette Commission est de veiller à la salubrité des ateliers et par là même à la santé des ouvriers qui, trop souvent, était compromise par la nécessité de ne pas répandre au dehors des usines les gaz nuisibles pour les habitants du voisinage. M. Haller, grâce à l'autorité qu'il s'est acquise auprès des industriels, à la sympathie qu'il leur inspire, sait leur faire adopter les mesures nécessaires pour rendre inoffensif l'air de leurs ateliers.

Ce fidèle de la Science pure devint un vigilant gardien des intérêts de l'industrie, parce qu'il était convaincu de cette haute vérité que la science, source de beauté, l'est aussi de tout progrès. C'est un de ses plus grands mérites de savoir s'arracher parfois à des recherches qu'il aime passionnément et où se révèlent, avec sa grande dextérité expéri-

mentale, sa scrupuleuse conscience, sa sagacité, son originalité, pour travailler au relèvement industriel et financier de la Patrie.

Dans son œuvre scientifique, comme dans son œuvre organisatrice, rien n'est dû au hasard. L'analogie ou des connaissances théoriques ont toujours dirigé ses recherches scientifiques, de même qu'une étude sérieuse de la situation industrielle en France et à l'Étranger, un sentiment très net de ce que pourront être les exigences futures de l'industrie chimique, l'ont guidé dans toutes ses créations. Aussi, de cette œuvre de volonté s'élève une puissante harmonie.

Et M. Haller, modeste parmi les plus modestes des savants, semble méconnaître sa valeur. Sans doute, il doit son activité créatrice à sa chère Alsace où elle est chose courante; mais à qui, sinon à lui, à ses qualités morales, doit-il d'avoir été un apôtre? Et si, sur sa route, il a rencontré des protecteurs dévoués, n'a-t-il pas, par ses brillantes qualités intellectuelles, son propre dévouement, sa constance dans l'effort, mérité leur confiance et leur appui? Mais M. Haller est de ceux qui aiment à retrouver en eux la marque laissée par les hommes et les choses qui ont contribué à les former, afin que, retrouvant le lien qui les unit indissolublement à leurs éducateurs, leur affection pour ceux-ci en devienne et plus forte et plus tendre. En outre, vénérer ses protecteurs, n'est-ce point rendre hommage aux plus belles qualités et aux plus beaux élans de l'âme humaine?

Sachant apprécier et aimer, M. Haller devait être aimé et apprécié de retour. Il le fut de ceux qui s'intéressèrent à lui pendant la difficile période de ses études; il le fut de ses maîtres; il l'est de ses élèves dont il se fait l'ami pour mieux connaître leurs aptitudes, les mieux diriger, leur mieux communiquer l'amour de la science et l'ardeur au travail et ainsi leur assurer l'avenir; il l'est des savants qui ont l'occasion de le fréquenter intimement et dont la liste serait longue s'il la fallait dresser complète; pour ne citer que les disparus, c'étaient Charles Friedel, Paul Schutzenberger, Troost, qui, malgré leur âge beaucoup plus avancé, confiaient à M. Haller leurs projets; ce fut surtout le grand regretté Henri Poincaré. L'alliance de M. Haller avec l'une des cousines germaines de l'illustre mathématicien fut pour ces deux Maîtres l'origine de relations dont le charme et l'intimité avaient été bientôt accrus par une grande communauté d'idées et de sentiments. Chez tous deux se trouvaient au même degré l'amour de la Science pour la Science, l'enthousiasme dans la recherche de la vérité, le désintéressement, le souci de l'avenir des jeunes chercheurs, le patriotisme et aussi la simplicité et la bonté.

Voué au seul culte de la Science et du Bien, couronné de succès dans toutes ses entreprises, entouré d'affection, étranger à toute vanité,

vivant hors de toute coterie, remerciant et la vie et les hommes de ce qu'ils ont fait pour lui, M. Haller, le digne successeur de Friedel, l'un des premiers rénovateurs de l'industrie chimique française, est une des belles figures dont la Science ne cessera de s'honorer.

E. L.

NOTES.

(1) C R, t. 105, 26 décembre 1887, p. 1335-1337.

(2) C R, t. 126, 10 janvier 1897, p. 88-90.

(3) Voir : *Revue industrielle de l'Est*, 6 août 1899, in-fol., p. 9-10; *Séance de Rentrée de l'Université de Nancy*, 1900, gr. in-8, p. 34-37, 49-50, 132-133.

(4) Voici les titres des Thèses inspirées par M. A. Haller et exécutées sous sa direction.

Thèses de doctorat ès sciences physiques soutenues devant la Faculté des Sciences de Paris :

Georges Arth : *Étude de quelques dérivés du menthol*, 1885.

Alfred Held : *Contribution à l'étude de nouveaux dérivés des éthers acétylcyanacétiques*, 1888.

Louis Barthe : *Synthèses au moyen des éthers cyanacétiques et cyanosucciniques*, 1891.

Jules Minguin : *Étude de quelques dérivés du camphre cyané et de l'éther camphocarbonique*, 1893.

Paul Thiébaut Muller : *Étude de quelques dérivés des éthers cyanacétiques*, 1893.

Timothée Klobb : *Nouvelles synthèses effectuées au moyen de l'éther cyanacétique*, 1896.

Georges Guinchant : *Étude de la fonction acide dans les dérivés méthéniques et méthiniques*, 1897.

Eugène Lambling : *Action de l'isocyanate de phényle sur quelques oxyacides et leurs éthers*, 1902.

Georges Favrel : *Sur de nouveaux dérivés des ethers cyanacétiques*, 1903.

Camille Martine : *Contribution à l'étude des menthones*, 1904.

André Helbronner : *Contribution à l'étude des aldéhydes oxynaphtoïques*, 1904.

Charles Schmitt : *Contribution à l'étude des éthers cyanacétiques et mésoxaliques*, 1907.

Cyrille Vallée : *Action de l'isocyanate de phényle sur les acides sulfonés*, 1907.

Robert Padova : *Contribution à l'étude de l'anthrone*, 1910.

Joseph Pérard : *Contribution à l'étude de certains dérivés des acides p-dialcoylamido-o-benzoylbenzoïques*, 1911.

Mme Ramart Lucas : *Contribution à l'étude de l'action des dérivés organomagnésiens sur les trialcoylacétophénones*, 1913.

Thèse de doctorat ès sciences physiques soutenue devant la Faculté des Sciences de Nancy :

Alfred Guyot : *Sur quelques homologues de la diphénylanthrone*, 1896.

Thèses de doctorat de l'Université de Paris :

Émile Séverin : *Produits de condensation de l'acide dichlorophtalique*, 1900.

Marcel Desfontaines : *Étude des éthers δ-méthylcyclopentanonecarboniques et de leurs dérivés*, 1904.

Alexandre Courèménos : *Contribution à l'étude de quelques dérivés du camphre cyané et du camphre cyanobromé*, 1905.

Charles Weimann : *Sur quelques dérivés du formylcamphre et sur l'acide phényl-oxyhomocampholique*, 1906.

Gaston Riegger : *Sur quelques dérivés du stilbène et de leur transformation en dérivés indazoliques*, 1908.

Paul Boudin : *Étude du paramidobenzylidencamphre et du p-amidobenzylcamphre*, 1909.

Henri Yvelin de Béville : *Sur quelques dérivés de la cyclohexanone et de la méta-méthylcyclohexanone*, 1909.

René Pointet : *Contribution à l'étude de quelques acides glycidiques et de différents alcoylidène et alcoylcamphres*, 1910.

Jean Louvrier : *Étude de quelques monoalcoyl et dialcoylcamphres et de leurs dérivés*, 1910.

Mircea Y. Berberiano : *Action des composés magnésiens sur les éthers β-oxyhydro-cinnamiques β-substitués*, 1911.

Haurat Cazenave : *Contribution à l'étude de l'action de l'amidure de sodium sur quelques aldéhydes et à la préparation d'amines et d'imides aromatiques*, 1912.

Thèses de doctorat de l'Université de Nancy :

Charles Demange : *Étude de quelques dérivés du camphre droit et du camphre gauche*, 1898.

Henri Collin : *Sur quelques synthèses effectuées au moyen des dérivés halogénés de l'orthoxylène*, 1898.

Grégoire de Bollemont : *Étude de quelques dérivés oxyméthyléniques des éthers cyanacétiques*, 1900.

Léon Tétry : *Dérivés de l'acide o-benzoylbenzoïque*, 1901.

Thèses de diplôme supérieur de l'École supérieure de Pharmacie de Nancy :

Alfred Held : *Étude de l'éther acétylcyanacétique et de quelques-uns de ses dérivés*, 1882.

Georges Favrel : *Synthèses effectuées au moyen de l'éther cyanacétique*, 1896.

La Thèse de doctorat ès sciences physiques soutenue par M. Jacob Locher, en 1894, à l'Université de Genève, renferme une étude sur l'*Action de l'éther cyanacétique sodé sur les chlorures des acides méta- et paraphtaliques* et des *Recherches sur quelques dérivés du diméthylacétoacétate de méthyle*.

(5) R E C, p. III; I C, p. 11; R J E P, p. LXXIV.

(6) M C, p. XIX.

(7) Voir : *L'Institut chimique de la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy*, Nancy, 1re éd., 1900; 2e éd., 1909; in-8, 28 p., 15 fig.

(8) Voir : *Ibidem*, la Liste de ces Souscripteurs.

(9) J A H, p. 32-36.

(10) J A H, p. 26-31.

GRADES. FONCTIONS. TITRES HONORIFIQUES. PRIX. DÉCORATIONS.

ALBIN HALLER,

Né à Felleringen (Haut-Rhin), le 7 mars 1849.

Certificat d'Examen de grammaire, *obtenu* à Strasbourg le 2 novembre 1867.

Bachelier ès Sciences complet, *reçu* à Strasbourg le 12 mai 1870.

Élève à la Faculté des Sciences et à l'École secondaire de Médecine et de Pharmacie de Nancy en 1871, puis à l'École supérieure de Pharmacie de Nancy en 1872.

Pharmacien de Première Classe, *reçu* à Nancy le 22 juillet 1873.

Licencié ès Sciences physiques, *reçu* à Nancy le 14 juillet 1875.

Docteur ès Sciences physiques de la Faculté des Sciences de Paris, *reçu* le 20 mars 1879.

Agrégé de Pharmacie, Section de Physique, Chimie et Toxicologie, *reçu* au Concours ouvert le 28 avril 1879.

Aide-préparateur de Chimie à l'École supérieure de Pharmacie de Nancy, *à partir* du 1er novembre 1872.

Préparateur de Chimie à l'École supérieure de Pharmacie de Nancy, *à partir* du 31 mars 1873.

A l'École supérieure de Pharmacie de Nancy :

- Chef des travaux pratiques de Chimie, *à partir* du 1er mars 1876 :
- Chargé provisoirement des fonctions d'Agrégé, le 15 mai 1877;
- Chargé, en outre, d'un Cours complémentaire de Chimie analytique le 27 août 1877;
- Chargé du Cours de Pharmacie chimique du 1er novembre 1882 au 8 novembre 1884.

A la Faculté des Sciences de Nancy :

- Maître de Conférences de Chimie du 1er novembre 1879 à la fin de l'année scolaire 1882-1883;
- Chargé d'un Cours complémentaire de Chimie le 8 novembre 1883;
- Chargé du Cours de Chimie le 25 octobre 1884;
- Professeur de Chimie, *nommé* le 22 mai 1885;
- Directeur de l'Institut chimique, *nommé* le 26 juillet 1890;
- Professeur de Chimie organique, *nommé* le 26 décembre 1898;
- Professeur honoraire, *nommé* le 22 mai 1900.

Theses (suite).

Thèses de Doctorat ès sciences physiques (Paris)

Ed. Bauer. Contribution à l'étude de quelques dicétones et acid cétoniques. Paris. 1913.

Volmar (Victor) Sur quelques corps à fonction cétonique dans la série naphtalénique. Paris 1913

Dumenil. Action de l'amidure de sodium sur quelques mono et dicétones aromatiques. Paris 1914.

Cornubert Raymond. Contribution à l'étude des allylcyclohexanones et methylallylcyclohexanones Paris 1921

Leroide (J.) Contribution à l'étude des propriétés des éthers sels αα disu Paris Novembre 1921

Maxwell (Titus) Étude de quelques dérivés de la fenone Paris 192[illegible]

Albesco (Georges). Étude de quelques propiophénones ααββ tétrasu et de leurs produits de dédoublement sous l'influence de l'amidure de sodium. Thèse de Doctorat ès sciences physiques 10 Juin 1922.

Mlle Nelly Wolf. Combinaisons furfurylèniques et furfuryliques du Camp et de quelques cyclohexanones (Paris) 1923

Léon Palfray. Contribution à l'étude des produits de réduction quelques dérivés du Camphre. Paris 1923

René Gauvin. Contribution à l'étude des Alcoylcamphres. 18 Juillet 1924 - Paris

Membre correspondant de l'Academie des sciences de Stockolm.
Associé étranger de l'Academie des Lincei (Rome) 4 Avril 1918
Président de l'Académie d'Agriculture 1917
Président de " " 1918
Associé de la section des sciences mathématiques et physiques de l'Academie Royale des sciences, des lettres et des Beaux Arts de Belgique le 14 Juin 1919.
Membre d'Honneur de la Société des sciences, Agriculture et Arts du Bas-Rhin le 21 Mai 1920
Associé de la Société Royale des Sciences Medicales et Naturelles de Bruxelles élu le 1 Décembre 1919
Membre étranger de l'Académie Tchèque des sciences et des Arts de Prague Mars 1925
Membre étranger de la Société Royale de Londres 1920

Professeur de Chimie organique à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, *nommé* le 29 juillet 1899. Professeur honoraire à partir du 1 Nov. 1924

Directeur du Laboratoire de Chimie organique de l'École des Hautes Études, à la Sorbonne, *nommé* le 15 juin 1907.

Directeur de l'École municipale de Physique et de Chimie industrielles de la ville de Paris, *nommé* le 16 mai 1905.

Pharmacien Major de seconde classe de l'Armée territoriale, du 9 janvier 1888 au 20 juillet 1895. *Fut nommé* Aide-Major le 24 octobre 1887.

Correspondant de l'Académie des Sciences de l'Institut de France, *élu*, dans la Section de Chimie, le 12 janvier 1891.

Correspondant de l'Académie de Médecine de Paris, *élu* le 3 mars 1891.

Membre de l'Académie des Sciences de l'Institut de France, *élu*, dans la Section de Chimie, le 26 novembre 1900. Vice Président 1922 et Président en 1923.

~~Membre honoraire de la Société royale des Sciences de Göttingue, *élu* le 20 juillet 1907.~~ démissionné

Membre honoraire de la *Royal Institution of Great Britain*, à Londres, *élu* le 14 décembre 1907.

Membre honoraire de l'Académie roumaine, à Bucarest, *élu* le 10 juin 1909.

~~Membre correspondant de l'Académie royale des Sciences de Bavière, à Munich, *élu* le 17 juillet 1909.~~ démissionné

Membre correspondant étranger de l'Académie royale des Sciences de Turin, *élu* le 15 mai 1910.

Membre correspondant de l'Académie royale des Sciences de l'Institut de Bologne, *élu* le 17 janvier 1911.

Membre étranger de l'Académie royale des Sciences et des Lettres de Danemark, à Copenhague, *élu* le 7 avril 1911.

Membre correspondant de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, *élu* le 11 janvier 1913.

Membre correspondant de ~~la Société~~ l'Académie royale des Sciences et des Lettres de Christiania, *élu* le 28 mars 1913.

Docteur *honoris causâ* en Chimie de l'Université de Leeds, *élu* le 30 juillet 1906.

Docteur *honoris causâ* en Chimie de l'Université de Genève, *élu* le 9 juillet 1909. et l'Université de Cambridge 20 Juin 1923

Membre du Conseil central d'Hygiène publique et de Salubrité du Département de Meurthe-et-Moselle, *nommé* le 13 mars 1888.

Membre du Conseil d'Hygiène publique et de Salubrité du Département de la Seine, *élu* par le Conseil le 29 mars 1901, *nommé* par le Préfet de Police le 4 avril 1901.

Vice-Président du Conseil d'Hygiène publique et de Salubrité du Département de la Seine en 1910. *Élu* par le Conseil le 24 décembre 1909, *nommé* par le Préfet de Police le 29 décembre 1909.

Président de la Commission d'Hygiène industrielle, au Ministère du Commerce et de l'Industrie, *nommé* le 2 mars 1903. *Fut nommé* Membre de cette Commission le 20 janvier 1902.

Membre du Jury d'Admission et d'Examen de fin d'année à l'École de Céramique annexée à la Manufacture nationale de Sèvres, en 1904.

Membre du Comité d'organisation et de perfectionnement de l'Enseignement de l'Agriculture, des Stations de recherches et des Laboratoires agricoles, au Ministère de l'Agriculture, *nommé* le 31 mai 1905.

Membre de la Commission des recherches comparatives sur la résistance aux actions

atmosphériques des peintures à base de sels de plomb et de sels de zinc, au Ministère du Commerce et de l'Industrie, *nommé* le 14 octobre 1905.

Président du Comité consultatif des Arts et Manufactures, au Ministère du Commerce et de l'Industrie, *nommé* le 18 mars 1913. *Fut nommé* Membre de ce Comité le 2 novembre 1905.

Membre de la Commission chargée d'élaborer le projet de règlement d'administration publique pour l'application de la Loi du 1er août 1905 sur la répression des Fraudes, au Ministère de l'Agriculture et au Ministère du Commerce et de l'Industrie, *nommé* le 18 novembre 1905.

Président de la Commission pour l'étude des Poudres de guerre (*Iéna*), au Ministère de la Guerre et au Ministère de la Marine, *nommé* le 6 juin 1908. *Fut nommé* Membre de cette Commission le 6 avril 1907.

Membre du Comité consultatif de l'Enseignement supérieur, au Ministère de l'Instruction publique, *nommé* le 7 mai 1907.

Vice-Président de la Commission permanente de la répression des Fraudes, au Ministère de l'Agriculture, *nommé* le 5 juin 1907.

Membre de la Commission permanente des recherches scientifiques sur le Grisou, au Ministère des Travaux publics, *nommé* le 16 juillet 1907.

Membre du Comité des Travaux historiques et scientifiques au Ministère de l'Instruction publique, *nommé* le 17 juillet 1907. Vice Président - Janvier 1924

Membre du Conseil d'Administration du Conservatoire national des Arts et Métiers, *depuis* le 2 décembre 1907.

Président de la Commission technique du Laboratoire d'essais du Conservatoire national des Arts et Métiers, *nommé* pour 4 ans le 19 mai 1908.

Membre du Comité spécial consultatif des Poudres et Salpêtres, au Ministère de la Guerre, *nommé* le 27 octobre 1908.

Président de la Commission des Substances explosives, au Ministère de la Guerre, *nommé* le 9 novembre 1908.

Président de la Commission des Poudres de Guerre (*Liberté*), au Ministère de la Guerre et au Ministère de la Marine, *nommé* le 14 octobre 1911.

Membre de la Commission de contrôle monétaire, au Ministère des Finances, *élu* par l'Académie des Sciences le 20 novembre 1911.

Membre du Comité de l'Exploitation technique des chemins de fer pour l'année 1913, au Ministère des Travaux publics, *nommé* le 17 janvier 1913.

Membre du Jury international de l'Exposition internationale de Chicago, en 1893, *nommé* le 19 avril 1893. Rapporteur de la Classe des produits chimiques et pharmaceutiques de cette Exposition.

Membre du Jury international des Récompenses pour la Classe 87 à l'Exposition universelle internationale de Paris, en 1900, *nommé* le 15 mai 1900. Rapporteur de la Classe 87 : Arts chimiques et Pharmacie.

Membre du Jury du Concours de la Ramie à l'Exposition universelle internationale de Paris, en 1900.

Vice-Président du Jury de la Classe 87 à l'Exposition universelle internationale de Milan, en 1906.

Président du Jury de la Classe des corps gras à l'Exposition coloniale de Marseille, en 1906.

Membre du Jury de l'Exposition internationale de l'Est de la France, à Nancy, en 1909.

Membre du Jury de la Classe 87 de l'Exposition universelle internationale de Bruxelles, en 1910.

ésident de la Commission supérieure des Poudres et Explosifs de
uerre (1920.

Membre de la Commission constituée en vue de décerner, chaque année, le prix scientifique de la Fondation Lasserre.
Nommé par le Ministère de l'Instruction publique et des Beaux-Arts le 4 Février 1914.
Membre de la Commission du Contrôle du gaz. –
Arrêté préfectoral du 31 Mars 1922.
Membre du Comité scientifique du Pétrole et des combustibles liquides
Arrêté du 23 Février du Ministère du Commerce et de l'Industrie
paru à l'Officiel

Délégué par la Société chimique de Paris au Jubilé de la Société chimique de Londres, le 24 février 1891.

Délégué pour représenter le Ministre de l'Instruction publique à l'Exposition universelle de Chicago, le 14 mars 1893.

Délégué par le Ministère de l'Instruction publique au Congrès international de Chimie appliquée tenu à Berlin du 2 au 8 juin 1903.

Délégué par l'Académie des Sciences à l'Inauguration du Monument de Kekulé, à Bonn, le 9 juin 1903.

Délégué par le Ministère de l'Instruction publique au Congrès international de Chimie appliquée tenu à Londres du 27 mai au 2 juin 1909.

Délégué par l'Académie des Sciences pour assister aux Honneurs centenaires internationaux rendus à Amedeo Avogadro le 24 septembre 1911.

Président d'Honneur de l'Association amicale des anciens Élèves de l'Institut chimique de Nancy, *élu* le 21 novembre 1893.

Membre correspondant de la Société industrielle de l'Est, à Nancy, *élu* le 30 juin 1894.

Membre du Comité des Arts chimiques à la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale, *élu* le 18 décembre 1903. *Fut élu* Membre correspondant de ce Comité le 28 février 1896.

Président de la Société chimique de Paris en 1904, de France en 1910.

Membre de la Société nationale d'Agriculture de France, *élu* le 17 février 1909. Vice Président 1917 - Prés

Président de la Société de Chimie physique en 1912.

Membre du Conseil d'Administration de la Société d'Hygiène alimentaire, *depuis* 1913.

Membre correspondant de la Société industrielle de Mulhouse, *élu* le 30 janvier 1884.

Membre honoraire de la Société helvétique des Sciences naturelles, à Genève, *élu* le 5 septembre 1903.

Membre honoraire étranger de la Société chimique de Londres, *élu* le 6 février 1908.

Membre honoraire de la Société roumaine des Sciences de Bucarest, *élu* le 30 juin 1908.

Membre honoraire de la Société espagnole de Physique et de Chimie, à Madrid, *élu* le 31 juillet 1909.

Membre honoraire de la Société scientifique « Antonio Alzate », à Mexico, *élu* le 6 décembre 1909.

~~Membre honoraire de la Société chimique allemande de Berlin, *élu* le 15 décembre 1909.~~ démissionné

Membre d'Honneur étranger de la Société Chimique de Pologne 13 Mars 1

Membre d'honneur de la Société de Pharmacie d'Anvers, *élu* le 4 septembre 1910.

Membre honoraire de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, *élu* le 6 octobre 1910.

Président de l'Association internationale des Sociétés chimiques, *élu*, à la Réunion de Bruxelles, le 21 septembre 1913. *Fut* un des membres fondateurs de cette Association, fondée, à la Réunion de Paris, le 25 avril 1911.

Membre correspondant honoraire de l'Association britannique pour l'Avancement des Sciences, *élu* le 10 mars 1913.

Membre de la Société Royale de Londres (1921).

Rédacteur d'un grand nombre d'Articles dans le Deuxième Supplément (1892-1908) au *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée* de AD. WURTZ.

Rédacteur en chef pour la partie chimique des *Annales de Chimie et de Physique*, *depuis* 1907.

Médaille d'Or de Troisième Année à l'École supérieure de Pharmacie de Nancy, *décernée* le 3 novembre 1873.

Médaille d'Argent du Comité des Travaux historiques et des Sociétés savantes, Ministère de l'Instruction publique, *décernée* à la Sorbonne le 3 avril 1880.

Prix Jecker (Chimie organique) (*ex-æquo* avec M. Arnaud), *décerné* par l'Académie des Sciences le 26 décembre 1887.

Prix Jecker (Chimie organique), *décerné* par l'Académie des Sciences, le 10 janvier 1898.

Médaille d'Or *accordée* le 12 décembre 1910 par le Ministre de l'Intérieur en témoignage de la participation active et dévouée de M. A. Haller aux travaux du Conseil d'Hygiène et de Salubrité du département de la Seine.

Grand Prix à l'Exposition internationale de Bruxelles, en 1897.

Grand Prix à l'Exposition universelle internationale de Paris, en 1900; Classe 3 : Enseignement supérieur.

Grand Prix à l'Exposition internationale de Liége, en 1905.

Grand Prix à l'Exposition internationale de Turin, en 1911.

Officier d'Académie, *nommé* le 14 juillet 1881.

Officier de l'Instruction publique, *nommé* le 4 mai 1889.

Chevalier de la Légion d'Honneur, *nommé* le 3 avril 1894.

Officier de la Légion d'Honneur, *promu* le 14 août 1900.

Commandeur de la Légion d'Honneur, *promu* le 20 octobre 1911.

Titulaire de la Médaille commémorative de la Campagne 1870-1871, avec l'Agraphe : Engagé volontaire, *nommé* le 10 janvier 1913.

Médaille de première classe *Bene Merenti* (Roumanie), *décernée* le 28 janvier 1895.

Chevalier de l'Ordre royal et impérial de Saint-Stanislas de deuxième classe (Russie), *nommé* le 26 août 1901 (v. s.)

Commandeur de l'Ordre de l'Étoile (Roumanie), *nommé* le 2 avril 1909.

Grand Officier de la Couronne d'Italie Juin 1918

Grand Officier de la Légion d'Honneur 18 Janvier 1919

Médaille Humphrey Davy décernée par la Société Royale de Londres le 30 Novembre 1[illegible]

SECTION II.

CHIMIE ORGANIQUE.

OUVRAGE.

1. Traité élémentaire de Chimie, par A. HALLER et P.-Th. MULLER.

Chimie organique.

Paris, G. N., 1896, in-8, III-205 p.

MÉMOIRES. NOTES.

1.

Recherches sur le groupe Camphre et Bornéol.

1° Sur quelques dérivés halogénés, cyanés et sulfurés du camphre et du bornéol.

Les premières recherches de M. Haller sur le camphre ont trait à l'action de l'iode, du cyanogène, des chlorures et iodures de cyanogène, du chloroforme et du sulfure de carbone sur le camphre sodé préparé d'après la méthode de Baubigny.

M. Haller a ainsi obtenu pour la première fois du camphre iodé et du camphre cyané. Il a même observé ce fait singulier que le dérivé monoiodé prenait tout aussi bien naissance dans le traitement du camphre sodé par de l'iodure de cyanogène que par l'iode, alors qu'on n'obtient que du camphre cyané en employant le cyanogène et le chlorure de cyanogène.

Le chloroforme fournit de l'acétylène et le sulfure de carbone un dérivé sulfuré du camphre.

1. *Action du chloroforme sur le camphre sodé.*

B S S N, 7 mai 1877, p. 21-22. — Th S, 1879, p. 41.

2. *Action du sulfure de carbone sur une solution d'un mélange de camphre sodé et de bornéol sodé.*

B S S N, 3 déc. 1877, p. 75-77. — Th S, 1879, p. 36.

3. *Sur un dérivé iodé du camphre.*

B S S N, 18 juin 1877, p. 29-30. — C R, t. 87, 28 oct. 1878, p. 695. — Th S, 1879, p. 7.

4. *Sur un dérivé cyané du camphre.*

B S S N, 19 nov. 1877, p. 73-75. — C R, t. 87, 25 nov. 1878, p. 843-844. — Th S, 1879 p. 13.

5. *Contribution à l'étude du camphre et d'un certain nombre de ses dérivés.*

Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques, soutenue le 20 mars 1879.

Cette Thèse contient, au début, un *Historique* des principaux travaux dont le camphre a été l'objet et, à la fin, un *Aperçu succinct* des hypothèses qui avaient cours alors sur la constitution et la fonction du camphre.

Nancy, B.-L., 1879, in-4, v-59 p. — B S S N, 1879, p. 109-168.

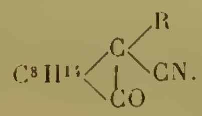
2° Sur le camphre cyané.

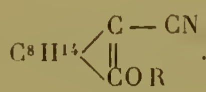
Bien que préparé comme certains dérivés halogénés du camphre, le cyanocamphre s'écarte cependant de ces derniers par un ensemble de propriétés remarquables. M. Haller a en effet montré que, si cette molécule peut être considérée comme le nitrile de l'acide camphocarbonique, puisqu'elle fournit l'éther de cet acide quand on la traite par l'alcool chlorhydrique, elle se comporte différemment avec les bases alcalines.

Elle se dissout dans ces bases, en solution concentrée, pour fournir des dérivés métalliques parfaitement définis mais facilement dissociables par l'eau. Les dérivés chlorés et bromés sont, par contre, insolubles dans les alcalis. Chauffé à l'ébullition avec les mêmes bases, le camphre cyané subit une hydradation avec dégagement d'ammoniaque, rupture d'un des noyaux et formation d'*acide homocamphorique*, appelé primitivement par l'Auteur *acide hydroxycamphocarbonique*.

Avec les alcoolates alcalins et les iodures alcooliques, le camphre cyané fonctionne comme une *molécule tautomère* et donne naissance à deux catégo-

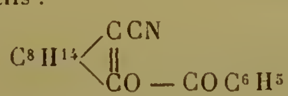
ries de produits de substitution, des composés en C (I) et des composés en O (II).

(I) 

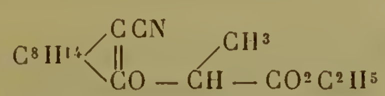
(II) 

Les premiers ne sont pas décomposés à froid par l'acide chlorhydrique, mais, comme le camphre cyané, subissent une hydratation avec dégagement d'ammoniaque et formation d'acides alcoylhomocamphoriques lorsqu'on les traite par de la potasse bouillante. L'acide chlorhydrique dédouble les seconds en cyanocamphre et éthers chlorhydriques.

Dans les mêmes conditions de milieu, le camphre cyanosodé donne, avec les chlorures acides et les éthers acétique, propionique et isobutyrique-α-halogénés, des dérivés en O que les hydracides scindent en leurs composants primitifs :



o-Benzoylcyanocamphre.

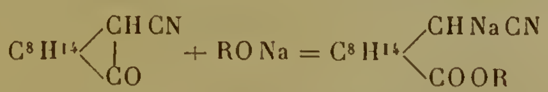


Éther cyanocampho-α-propionique.

Parmi ces derniers corps, l'éther cyanocampho-α-propionique se présente sous deux formes isomériques, dont l'une fond à 49° et dévie à droite, tandis que l'autre fond à 74°,5 et dévie à gauche. Cette isomérie est d'ordre purement physique et provient de ce que l'éther α-bromopropionique-racémique, qui a servi à la préparation, renferme un atome de carbone asymétrique. Vis-à-vis de cet éther racémique, le camphre cyané joue le même rôle que la quinine, la cinchonine, etc., vis-à-vis de l'acide tartrique inactif par compensation.

Dans le cyanocamphre, il y a donc une nouvelle molécule permettant de séparer certains racémiques en leurs constituants actifs.

Une dernière réaction mise en évidence par MM. Haller et Minguin est celle du cyanocamphre avec les alcoolates alcalins à l'ébullition. Il y a simple addition avec rupture d'un des noyaux et formation d'éthers cyanocampholiques



que la potasse bouillante convertit en acide homocamphorique.

En présence de l'alcool seul, le camphre cyané se décompose à la longue en donnant de l'acide cyanhydrique, de l'aldéhyde et un acide visqueux ayant les propriétés de l'acide camphique de Berthelot.

6. *Sur les dérivés chlorobromé, chlorocyané et bromocyané du camphre.*

B S S N, 1er mars 1880, p. 6-7.

7. *Sur les camphres cyanoalcoylé, cyanobenzoylé et cyanoorthotoluylé.*

B S C, n. s., t. 49, 25 mai 1891, p. 947. — C R, t. 113, 13 juil. 1891, p. 55-59.

8. *Sur le camphre cyané.*

B S S N, 1er juil. 1881, p. 40-42. — C R, t. 93, 4 juil. 1881, p. 72-74.

9. *Nouvelles propriétés du camphre cyané.*

C R, t. 102, 21 juin 1886, p. 1477-1479. — B S S N, 1er juil. 1886, p. XXVII.

10. *Sur deux méthylcyanocamphres isomères;* par MM. A. Haller et J. Minguin.

C R, t. 118, 27 mars 1894, p. 690-693.

11. *Sur les acides cyanocamphoacétique, cyanocampho-α-propionique et cyanocampho-α-isobutyrique et leurs principaux dérivés;* par MM. A. Haller et Couréménos.

C R, t. 140, 29 mai 1905, p. 1430-1435.

3° Sur les produits de condensation du camphre avec les aldéhydes et sur les alcoylcamphres.

Avant les recherches de M. Haller, on ne connaissait aucun produit de condensation des aldéhydes avec le camphre, et à peine quelques dérivés alcoylés impurs, par suite de la difficulté que présente la séparation de ces dérivés d'avec les éthers-oxydes d'alcoyles et de bornyles qui se forment en même temps.

Les alcoylidènecamphres

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}C = CHR\\ |\\ CO\end{array}\right.$$

prennent naissance, d'après M. Haller et ses élèves :

1° En condensant les aldéhydes avec les camphres sodés droit, gauche ou racémique. Ce mode de formation s'applique surtout aux aldéhydes aromatiques : aldéhydes benzoïque et homologues, aldéhydes *o. m. p.* méthoxy- ou acétoxybenzoïques, pipéronal, aldéhydes *p*-amido. *p*-dialcoylamidobenzoïques, etc.

2° En bromant les monoalcoylcamphres et traitant les dérivés α halogénés obtenus

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CBrCH^2 - R\\ |\\ CO\end{array}\right.$$

par de la potasse alcoolique. Cette opération permet d'obtenir les alcoylidènecamphres des trois séries, aliphatique, aromatique et hydroaromatique.

3° En chauffant, au sein d'hydrocarbures aromatiques, les bornéols et isobornéols sodés avec les aldéhydes de la série benzoïque. Dans cette curieuse réaction, l'aldéhyde joue le rôle à la fois d'agent oxydant et d'agent condensant.

4° En chauffant à 220°-230° un mélange de camphre et d'alcools sodés. Dans cette réaction, il se forme, en outre, des alcoylcamphres et des alcoylbornéols.

Comme molécules non saturées, les alcoylidènecamphres se combinent à l'acide azoteux pour donner des nitrosates

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} CN^2O^4CHR \\ | \\ CO \end{array}\right. ;$$

à l'acide bromhydrique pour fournir des dérivés β bromés, qui, avec les alcalis donnent, par rupture d'un des noyaux, des *oxyacides* ε

$$\begin{array}{lll} CH^2 - & CH - & CH^2 - CHOHR \\ | \quad CH^3 - & C - & CH^3 \\ CH^2 - & C - & COOH \\ & CH^3 & \end{array}$$

et des acides non saturés

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} CH = CHR \\ COOH \end{array}\right. .$$

Réduits, au sein de l'alcool, au moyen de l'amalgame de sodium, les alcoylidène-camphres sont convertis en *alcoylcamphres*, la réduction s'effectuant d'abord sur le complexe non saturé qui relie la molécule du camphre avec le radical aldéhydique. Une réduction plus énergique avec l'alcool et le sodium fournit les alcoylbornéols.

C'est là un *premier procédé* de préparation des alcoylcamphres. Un *second procédé* consiste, ainsi qu'il a été montré plus haut, à chauffer à 220° le camphre avec les alcools sodés.

En employant les alcools saturés aliphatiques, M. Haller a montré que la réaction ne réussit qu'à partir du troisième terme, l'éthylate de sodium se bornant à réduire le camphre en bornéol et isobornéol.

Avec les propylate et isobutylate de sodium, il se forme encore de ces camphols, mais la réaction principale est une réaction substituante. On isole, en effet, des propyl- et isobutylcamphres, des propyl- et isobutylcamphols et des propylidène- et isobutylidènecamphres.

Un processus semblable a lieu avec le benzylate de sodium. La formation des alcoylcamphres peut se traduire par l'équation

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CO \end{array}\right. + RCH^2ONa = C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} CHCH^2R \\ | \\ CO \end{array}\right. + NaHO.$$

Ces dérivés une fois produits sont, ensuite, en partie réduits par l'alcoolate

restant qui, lui-même, est transformé en acide. On a, en effet, trouvé dans les liqueurs de lavage les acides correspondant aux alcools.

M. Haller a enfin mis au point un *troisième procédé* de préparation des alcoylcamphres. Au lieu de soder le camphre par le métal alcalin, comme le faisait Baubigny, il le traite par de l'amidure de sodium pour éviter la production de bornéol sodé. Le dérivé sodé est ensuite soumis à l'action des iodures alcooliques. On obtient d'abord des dérivés monoalcoylés; puis, sodant ceux-ci avec de l'amidure, on arrive, par un nouveau traitement avec les iodures alcooliques, à obtenir les dérivés dialcoylés.

Comme on le verra dans la suite, ce mode de préparation de dérivés alcoylés a un caractère de généralité assez étendu.

Les monoalcoyl et dialcoylcamphres peuvent être réduits en bornéols substitués quand on les traite, en solution alcoolique, par du sodium. Mais seuls les dérivés monoalcoylés sont susceptibles de fournir des oximes.

Par suite de ce qu'on appelle *un empêchement stérique*, le carbonyle des dialcoylcamphres ne peut se combiner à l'hydroxylamine.

Chauffés, au sein de carbures aromatiques, avec de l'amidure de sodium, ces dérivés disubstitués subissent, par contre, une rupture d'un de leurs noyaux (rupture analogue à celle qui a été observée par Semmler avec la camphénylone et la fénone) et fournissent des *dialcoylcampholamides* :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CR^2\\ |\\ CO\end{matrix}\right. + NH^2Na = C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CHR^2\\ \\ CONHNa\end{matrix}\right.,$$

amides qui, par saponification, sont converties en acides *dialcoylcampholiques*.

M. Haller a soumis certains de ces composés monoalcoylés, notamment le benzylcamphre, à l'action des agents oxydants et à celle du brome.

Le permanganate de potasse dédouble ce corps notamment en acides benzoïque et camphorique. Quant au brome, il fournit divers produits monobromés et dibromés dans lesquels l'élément halogène est réparti dans le noyau benzénique et dans un des noyaux du camphre.

12. *Sur de nouveaux dérivés du camphre.*

C R, t. 109, 8, 15 juil. 1889, p. 68-71, 112-114.

13. *Action des alcoolates de sodium sur le camphre. Nouveau mode de préparation des alcoylcamphres.*

B S C, 3e s., t. 1, 8 mars 1889, p. 403; — t. 5, 22 mai 1891, p. 931-932. — C R, t. 112, 29 juin 1891, p. 1490-1494.

14. *Combinaisons des camphres avec les aldéhydes. Sur un nouveau mode de formation des alcoylcamphres.*

C R, t. 113, 6 juil. 1891, p. 22-26.

15. *Sur les produits d'oxydation du benzylidènecamphre et du*

— Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Préparat[ion]
de quelques homologues supérieurs des mono et diméthylca[mphres]
ainsi que des camphols correspondants; par M. M. A. Haller et J. L[...]
C.R. t. 158 - 16 Mars 1914 p. 754 - Annales de Chimie 9e s. t. IX [...]
— Synthèses au moyen de l'amidure de Sodium - Étude du p. am[ido]
benzylidène camphre et du p. amidobenzylcamphre. En collab[oration]
avec M. Boudin - Annales de Chimie 9e série t XVII p. 5 (192[...]

Synthèses au moyen de l'amidure de Sodium : VI Séparation des mono et dimet camphres, de la diméthyl campholamide et de l'acide diméthyl campholique.
Par M.M. A. Haller et Ed. Bauer. Annales de Chimie, 9e série, t VIII p. 117-145 (1

Synthèses au moyen de NH^2Na : X Sur les p. aminobenzylidène et p. aminobenzyl camphres et qques uns de leurs dérivés. Ann. Chim (9) t XVII. K. 5 (1922). p. A. Haller et F. Bourdin

Sur la séparation de la fénone et du camphre - A. Haller et Mme Ramart. Bull Soc. Chim. France (4) t. 1924, p.

benzylcamphre. Nitrosate ou nitronitrite de benzylidène-camphre.

B S C, 3e s., t. 13, 28 déc. 1894, p. 101. — C R, t. 121, 1er juil. 1895, p. 35-38.

16. *Sur de nouvelles combinaisons du camphre avec les aldéhydes. Pipéronylidène et pipéronyl, para et métaméthoxybenzylidène et benzylcamphres.*

B S C, 3e s., t. 17, 17 mars 1897, p. 389-390; — t. 19, 11 mai 1898, p. 436-437. — C R, t. 128, 23 mai 1899, p. 1270-1274.

17. *Sur une nouvelle réaction que présentent certaines aldéhydes aromatiques vis-à-vis du bornéol sodé.*

B S C, 3e s., t. 21, 27 juil. 1899, p. 756-757. — C R, t. 130, 12 mars 1900, p. 688-691.

18. *Sur de nouveaux dérivés du benzylcamphre et du benzylidène-camphre;* par MM. A. Haller et J. Minguin.

B S C, 3e s., t. 15, 22 juil. 1896, p. 988. — C R, t. 133, 8 juil. 1901, p 79-84.

19. *Sur de nouveaux dérivés halogénés des benzylidène- et benzyl-camphres droits;* par MM. A. Haller et J. Minguin.

B S C, 3e s., t. 21, 25 janv., 15 mars 1899, p. 116-117, 324. — C R, t. 136, 12 janv. 1903, p. 69-73.

20. *Sur les produits de la réaction, à haute température, des isobutylate et propylate de sodium sur le camphre;* par MM. A. Haller et J. Minguin.

C R, t. 142, 11 juin 1906, p. 1309-1313.

21. *Préparation des trois oxy- et des p-diméthylamido- et diéthyl-amidobenzylidènecamphres et des p- et m-tolylidènecamphres;* par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

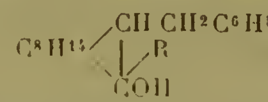
C R, t. 148, 7 juin 1909, p. 1490-1496.

22. *Sur le diméthylcamphre et l'acide diméthylcampholique;* par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

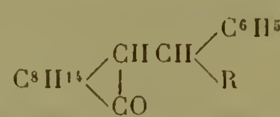
C R, t. 148, 21 juin 1909, p. 1643-1648.

4° Sur des combinaisons du camphre avec les cétones et sur leurs produits de réduction.

En vue d'obtenir des corps de la forme

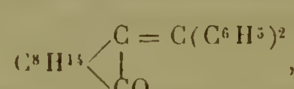


dans le but d'étudier leurs propriétés optiques, ainsi que celles de leurs dérivés de déshydratation éventuels, MM. Haller et Bauer ont traité en vain, dans les conditions les plus diverses, le benzylcamphre par des composés organomagnésiens. Devant cet insuccès, ils se sont adressés au benzylidènecamphre et ont constaté qu'il y avait combinaison avec formation de corps de la forme

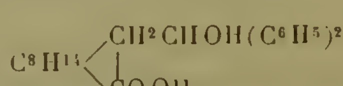


(alcoylphénylcamphométhanes). Au lieu de se fixer sur le groupement cétonique, le radical hydrocarboné du complexe organomagnésien se porte sur l'atome de carbone du chaînon éthylénique, situé en β vis-à-vis de la fonction cétonique. Quelques réactions du même genre avaient déjà été observées par M. Grignard et par M. Kohler sur d'autres molécules cétoniques et carboxéthylées non saturées.

Pour s'assurer de la constitution des corps obtenus, MM. Haller et Bauer ont produit l'un d'entre eux par une autre voie. Ils ont commencé par préparer ce qu'ils appellent le *diphénylcamphométhylène*



soit par déshydratation du diphénylcamphocarbinol de Mlle Malmgren, soit par condensation de la benzophénone sur le camphre sodé. Ce corps, bien cristallisé et jaune, ne se combine pas à l'acide bromhydrique en dissolution acétique, mais fournit, par ouverture d'un des noyaux, un acide diphényloxycampholique



analogue à celui qui est obtenu dans les mêmes conditions avec le benzylidènecamphre.

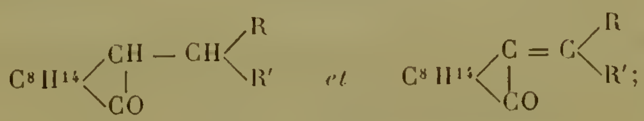
Réduit, au moyen de l'amalgame de sodium, en solution alcoolique maintenue constamment acide, le diphénylcamphométhylène fournit le même dérivé fondant à 106°-107° que celui qu'on obtient par l'action du bromure de phénylmagnésium sur le benzylidènecamphre.

Si la réduction se fait au contraire en solution alcaline, on obtient un isomère fondant à 136°-137°, isomère qui se produit aussi en chauffant le composé

– Sur les phényl p. tolylméthylène camphres Bull. Soc. Chim. 4 série av. Ed. Bac
t. 17 p. 266. –

fondant à 106°-107° avec une solution alcoolique de potasse, ou en saponifiant le benzoate de diphénylcamphométhane. Ce dernier prend naissance quand, à la solution éthérée du produit de l'action de bromure de phénylmagnésium sur le benzylidènecamphre, on ajoute du chlorure de benzoyle. D'après MM. Haller et Bauer, ces deux diphénylcamphométhanes sont probablement des stéréoisomères, car ils possèdent le même pouvoir réfringent moléculaire.

23. *Sur des diphényl- et alcoylphénylcamphométhane et méthylène*



par MM. A. Haller et Éd. Bauer.

C R, t. 142, 30 avr. 1906, p. 971-976.

24. *Sur un isomère du diphénylcamphométhane et les conditions de sa formation;* par MM. A. Haller et Éd. Bauer.

C R, t. 146, 6 avr. 1908, p. 717-722.

5° Recherches sur des acides dérivés du camphre.

M. Haller a effectué beaucoup de recherches sur des dérivés alcoylés du camphre, dans le but de réaliser une dégradation successive des noyaux de la molécule, tout en gardant, comme témoin sur un des produits de la dégradation, le radical étranger greffé sur la molécule primitive. Ces essais n'ont cependant pas abouti dans le sens espéré, la partie du camphre substitué la plus sensible aux réactifs se trouvant être celle où l'on avait fixé ce radical.

Les résultats obtenus n'en présentent pas moins d'intérêt, parce qu'ils étaient inattendus.

Acide camphique $C^{10}H^{16}O^{2}$.

Découvert par Berthelot parmi les produits de l'action de la potasse alcoolique sur le camphre, cet acide constitue aussi un produit de la décomposition spontanée du camphre cyané en solution dans l'alcool.

Acide camphocarbonique et dérivés.

De bonne heure, M. Haller a assimilé les éthers de cet acide aux éthers β-cétoniques monosubstitués. Après avoir fait préparer par son élève, M. Minguin, les méthylcamphocarbonates de méthyle et d'éthyle qui, par saponification et hydrolyse lui ont fourni du méthylcamphre, M. Haller fit lui-même la synthèse du propylcamphocarbonate de méthyle et montra que dans cette réaction il se forme deux isomères.

Ce même camphocarbonate de méthyle sodé, traité par les bromacétate et β-bromopropionate de méthyle, lui a permis de faire la synthèse des carboxyméthylcamphoacétate et carboxyméthylcampho-β-propionate de méthyle qu'un traitement avec la potasse alcoolique ou l'acide sulfurique, transforme en acides *camphoacétique* et *campho-β-propionique*, homologues supérieurs de l'acide camphocarbonique,

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} CH\,CO^2H \\ | \\ CO \end{array}\right. ,\quad C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} CH\,CH^2\,CO\,OH \\ | \\ CO \end{array}\right. ,\quad C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} CH\,CH^2\,CH^2\,CO^2H \\ | \\ CO \end{array}\right. .$$

Traité par le même éther bromoacétique, le camphre cyané, nitrile de l'acide camphocarbonique, a fourni un dérivé en O, *énolique*, dont la fonction et la formule sont toutes différentes :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} C - CN \\ \| \\ C\,O\,CH^2\,CO^2\,C^2H^5 \end{array}\right. .$$

La similitude de fonction que présente l'éther camphocarbonique avec les éthers monoalcoyl-β-cétoniques a fait espérer à M. Haller qu'en traitant le premier de ces composés, préalablement sodé, par des chlorures diazoïques, il pourrait obtenir, par élimination du groupement carboxyméthyle, les arylazocamphres

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} CH - N^2R \\ | \\ CO \end{array}\right. ,$$

ou bien par ouverture d'un des noyaux des corps azoïques de la forme

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} CH\left\langle\begin{array}{l} CO^2CH^3 \\ N^2R \end{array}\right. \\ CO\,OH \end{array}\right. .$$

L'expérience a prouvé qu'avec les diazoïques, l'éther camphocarbonique n'obéit pas à la règle observée avec les éthers β-cétoniques monoalcoylés et qu'il se forme des arylazocamphocarbonates de méthyle ou d'éthyle

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l} N^2R \\ CO^2CH^3 \end{array}\right. \\ | \\ CO \end{array}\right.$$

jaunes et parfaitement stables.

Une dernière réaction assimilant ces éthers camphocarboniques à leur nitrile, le cyanocamphre, et encore aux éthers β-cétoniques, est celle qu'ils présentent vis-à-vis de l'alcoolate de soude à haute température. Dans ces conditions, ils subissent la rupture cétonique et fournissent des éthers homocamphoriques.

Acides homocamphorique et camphorique.

Produit de l'action de la potasse bouillante sur le cyanocamphre ou de la saponification de ses éthers obtenus en partant de l'éther camphocar-

A. Haller et Mme Ramart-Lucas - Sur les deux allylcamphocarbonates de méthyle droits, les trois propanol 2-camphocarbonolides et le camphopropa[ne] qui en dérivent C. R. t 175 p. 115.

A. Haller et Madame Ramart-Lucas. Sur les produits de réduction [de] l'amide diméthylcampholique. C. R. t 173 p 680 (1921)

A. Haller et Mme Ramart Lucas. Nouveaux caractères distinctifs des propanol-2-camphocarbonolides fondant respectivement à 141-117-[et] 89-90°. C. R. t. 174 p. 795. (1922)

A. Haller et Mme Ramart Lucas. Déshydratation du méthyl-2-phén[yl] 2 propanol-1 et du diméthyl-2.2. phenyl. 3. propanol 1. C. R. t 174 p[.]

A. Haller et L. Palfray Sur les éthers camphométhanoïques-1-éthanoïq[ues] symétriques et mixtes et leurs produits de saponification, C. R. t. 1[...] 1923, p. 1193.

A. Haller et L. Palfray - Sur un nouveau mode de préparation de l'a[cide] phenyloxyhomocampholique et sur sa constitution - C. R. t 178. [...] p. 1647.

bonique, l'acide homocamphorique est l'homologue supérieur de l'acide camphorique. Toutefois, cet acide n'est pas susceptible de former un anhydride quand on le chauffe avec le chlorure d'acétyle ou avec le carbanile. Avec ce dernier, il donne directement de la dianilide homocamphorique qu'il n'a pas été possible de transformer en phénylimide.

Le sel de plomb de cet acide régénère le camphre quand on le calcine :

$$C^8H^{14}\langle\begin{matrix} CH^2CO^2 \\ \overline{\quad\quad}| \\ COO\ \ Pb \end{matrix} = C^8H^{14}\langle\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CO \end{matrix} + CO^2 + PbO.$$

Il convient de rappeler que MM. Haller et Minguin ont également fait voir que le camphre cyané, en se combinant aux alcoolates de soude, donne naissance à des éthers de l'acide *cyanocampholique*, un des mononitriles de l'acide homocamphorique.

L'éther éthylique de cet acide chauffé à 100° avec de l'alcool saturé d'acide chlorhydrique se convertit en un éther neutre identique avec celui qu'on obtient en éthérifiant directement et totalement l'acide homocamphorique.

Dans l'éthérification de ce dernier, quand elle n'est pas totale, il se produit en outre un *éther acide* α auquel M. Haller assigne la formule

$$C^8H^{14}\langle\begin{matrix} CH^2CO^2C^2H^5\ (\alpha) \\ COOH\quad\quad\quad (\beta) \end{matrix}.$$

Un autre éther acide prend naissance quand on saponifie partiellement soit l'éther neutre, soit l'éther cyanocampholique. M. Haller lui attribue la constitution

$$C^8H^{14}\langle\begin{matrix} CH^2COOH\ (\alpha) \\ COOC^2H^5\ (\beta) \end{matrix}.$$

Les conditions de formation de ces éthers acides, la différence de résistance que les deux fonctions carboxéthyliques opposent à la saponification ont permis à l'Auteur de formuler la conclusion suivante : « L'énergie acide des groupements fonctionnels CO^2H dépend de la nature du noyau, ou du radical auquel ces carboxyles sont combinés, ou qui leur sert de point d'attache ». Cette observation s'appliquait aussi à l'acide camphorique. Elle a, d'ailleurs, été confirmée depuis et énoncée sous une autre forme à la suite des travaux de Victor Meyer et de ses élèves sur un grand nombre d'acides.

Comme le nom d'*acide homocamphorique* l'indique, M. Haller considère ce composé comme l'homologue supérieur de l'acide camphorique et lui attribue par conséquent une fonction analogue. Or, à la suite de recherches et de remarques du plus haut intérêt, Friedel a envisagé l'acide camphorique, non comme un acide dicarboxylé, mais comme une molécule à triple fonction carboxylique, cétonique et alcool tertiaire.

M. Haller s'est attaché à montrer, par une série d'essais, le bien fondé de l'ancienne théorie qui assigne à l'acide camphorique deux groupements carboxylés.

Il a d'abord préparé les deux éthers méthyliques acides α et β de l'acide

camphorique, homologues cristallisés et inférieurs de ceux que prépara Friedel, et a démontré que ni l'un ni l'autre ne possédait de fonction alcoolique. Tous deux donnent, quand on les traite par de l'isocyanate de phényle, non des phényluréthanes, mais chacun respectivement un véritable éther anhydride, forme de molécule inconnue jusqu'alors,

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CO - O - CO\\ CO^2CH^3\,CH^3CO^2\end{array}\right\rangle C^8H^{14}.$$

Soumis à l'action de la phénylhydrazine, les deux éthers ont fourni, non des hydrazones, mais une seule et même phénylhydrazide identique à celle qui se forme quand on traite l'anhydride camphorique par de la phénylhydrazine.

Sous l'influence du protochlorure de phosphore ou du chlorure de thionyle, chacun de ces éthers a été transformé en chlorure éther sel

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CO^2CH^3\,\alpha\\ COCl\,\beta\end{array}\right. \quad \text{et} \quad C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}COCl\,\alpha\\ CO^2CH^3\,\beta\end{array}\right.$$

que l'ammoniaque convertit en camphoramates de méthyle $\beta\alpha$ et $\alpha\beta$

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CO^2CH^3\,\alpha\\ CONH^2\,\beta\end{array}\right. \quad \text{et} \quad C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CONH^2\,\alpha\\ CO^2CH^3\,\beta\end{array}\right. .$$

M. Haller a de plus montré que l'anhydride camphorique peut être partiellement réduit par l'alcool et l'amalgame de sodium en donnant une olide α, analogue à la phtalide, et que cette campholide α, chauffée avec du cyanure de potassium, fournit de l'acide cyanocampholique identique avec celui qui dérive du cyanocamphre

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ CO\end{array}\right\rangle O \rightarrow C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH^2\\ CO\end{array}\right\rangle O \rightarrow C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH^2CN\\ CO\,OH.\end{array}\right.$$

Or, l'acide cyanocampholique est saponifié par la potasse en acide homocamphorique dont le sel de plomb régénère, par calcination, du camphre avec toutes ses propriétés, voire même avec son pouvoir rotatoire primitif. M. Haller ajoute que c'est là une *synthèse partielle du camphre qui réduit le problème de la synthèse totale à celui de la synthèse de l'acide camphorique* qui a été réalisée depuis par M. Komppa.

De même qu'il existe deux catégories d'éthers acides, de même la théorie entrevoit deux campholides. La seconde, dénommée β, a été préparée par MM. Haller et Blanc en réduisant par l'alcool et le sodium, le camphorate acide de méthyle β. Mais ce dérivé résiste à l'action du cyanure de potassium et ne peut être transformé en acide β cyanocampholique.

L'ensemble de ces recherches met hors de doute la fonction dicarboxylée de de l'acide camphorique et de son homologue l'acide homocamphorique. Outre ces études sur cette molécule, M. Haller a cherché à pénétrer plus en avant dans sa constitution et a réussi à préparer, en même temps que

MM. Oddo et Leonardi, le mononitrile camphorique avec un certain nombre de ses dérivés. Il a, en outre, montré avec M. Minguin que ce mononitrile présente vis-à-vis de l'acide camphorique les mêmes rapports que ceux qui existent entre l'acide cyanocampholique et l'acide homocamphorique :

$C^8H^{14}\begin{cases}CN\\COOH\end{cases}$	$C^8H^{14}\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$	$C^8H^{14}\begin{cases}CH^2CN\\CO^2H\end{cases}$	$C^8H^{14}\begin{cases}CH^2CO^2H\\COOH\end{cases}$
Mononitrile camphorique.	Ac. camphorique.	Ac. cyanocampholique ou mononitrile de l'ac. homocamphorique.	Ac. homocamphorique.

Acide campholique $C^8H^{14}\begin{cases}CH^3\\COOH\end{cases}$.

La fonction de cet acide ayant également été mise en doute, M. Haller a montré qu'à l'égard de l'isocyanate de phényle ce composé se comporte comme un acide monocarboxylé et qu'il donne d'abord de l'anhydride campholique, puis de la campholanilide.

Il en a, de plus, fait la synthèse avec M. Blanc et montré qu'on peut l'obtenir en traitant l'acide bromocampholique de M. de Baeyer par l'amalgame de sodium :

$$C^8H^{14}\begin{cases}CH^2\\CO\end{cases}\!\!>O \rightarrow C^8H^{14}\begin{cases}CH^2Br\\COOH\end{cases} \rightarrow C^8H^{14}\begin{cases}CH^3\\COOH\end{cases}.$$

Acides dialcoylcampholiques $C^8H^{14}\begin{cases}CH(R^2)^2\\COOH\end{cases}$.

Tandis qu'il n'a pas été possible, jusqu'à présent, de préparer des acides monoalcoylcampholiques, MM. Haller et Bauer ont réussi à préparer le premier acide dialcoylé, l'acide diméthylcampholique, en partant de l'amide qu'on obtient en chauffant le diméthylcamphre avec l'amidure de sodium. Cette réaction a été généralisée avec M. Louvrier et a permis la préparation des diéthyl, méthyléthyl-, diallyl-, dibenzyl- et éthylbenzylcampholamides, dont les deux premiers termes ont fourni les acides diéthyl- et méthyléthylcampholiques correspondants (Expériences inédites).

Acides acylcampholiques $C^8H^{14}\begin{cases}CH^2-COR\\COOH\end{cases}$.

En leur qualité de nitriles, les éthers cyanocampholiques sont susceptibles de fournir, avec les combinaisons organomagnésiennes, des composés imidés que l'eau acidulée scinde en éthers δ cétoniques dont les principaux représentants, éthers acétyl-, propionyl- et benzoylcampholiques, ont été préparés avec M. Weimann.

Acides aryl- et diaryl-β oxycampholiques.

Acides alcoylidène-campholiques $C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH = CH\,R\\ CO\,OH\end{array}\right.$.

Parmi les différentes propriétés des produits de condensation des aldéhydes aromatiques et de la benzophénone avec le camphre sodé, M. Haller a signalé la propriété que présente ces produits vis-à-vis des acides halogénés en solution acétique à chaud. Il se forme, dans ces conditions, un mélange d'oxyacides et d'acides non saturés résultant de l'hydratation, avec rupture subséquente d'un des noyaux, du complexe non saturé

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}C = CH\,R\\ |\\ CO\end{array}\right. \rightarrow C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH^2\,CH\,OH\,R\\ CO\,OH\end{array}\right., \quad C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH = CH\,R\\ CO\,OH\end{array}\right..$$

Réalisée avec M. Minguin sur le benzylidènecamphre, cette réaction a été généralisée par M. Haller avec le *p*-tolylidènecamphre et le diphénylcamphométhylène.

Pour confirmer la constitution d'un des dérivés ainsi obtenus, on a réduit l'acide *benzoylcampholique*, au moyen de l'amalgame de sodium; l'acide isolé s'est montré identique avec celui qui prend naissance dans l'action des hydracides sur le benzylidènecamphre.

Ces aryl- et diaryloxyacides présentent encore une autre propriété non moins inattendue. Quand on les chauffe avec du chlorure de benzoyle ou de l'anhydride acétique, ils perdent deux molécules d'eau et régénèrent l'alcoylidène ou le diarylcamphométhylène dont ils dérivent

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH^2\,CH\,OH\,R\\ CO\,OH\end{array}\right. \rightarrow C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}C = CH\,R\\ |\\ CO\end{array}\right..$$

Acides alcoylcampholéniques $C^{10}H^{14}RO^2$.

L'alcoylation du camphre sodé donne toujours un mélange de dérivés mono- et dialcoylés. On peut séparer les premiers en les transformant en oximes, les dialcoylcamphres ne se combinant pas avec l'hydroxylamine.

Ces oximes chauffées avec l'acide chlorhydrique perdent de l'eau et passent à l'état de nitriles campholéniques lesquels fournissent, par une première hydratation, des amides campholéniques, suivie bientôt par une seconde hydratation qui aboutit aux acides campholéniques substitués.

M. Haller a préparé, avec M. Bauer, la série des dérivés méthylés et, avec M. Louvrier, un certain nombre d'homologues supérieurs de ces mêmes dérivés (Expériences inédites).

25. *Note sur un nouvel acide dérivé du camphre.*

B S S N, 4 nov. 1878, p. 21-22. — C R, t. 87, 9 déc. 1878, p. 929-930. — Th S, 1879, p. 29.

26. *Préparation de l'acide hydroxycamphocarbonique, en partant de l'acide camphocarbonique;* par MM. A. Haller et J. Minguin.

C R, t. 110, 24 fév. 1890, p. 410-412. — B S C, 3e s., t. 7, 26 fév. 1892, p. 164.

27. *Sur les alcoylcyanocamphres et les éthers benzène-azocamphocarboniques.*

C R, t. 115, 11 juil. 1892, p. 97-100.

28 à 31. *Contribution à l'étude de la fonction de l'acide camphorique.*

R O, t. 3, 30 avr. 1892, p. 261-262.
C R, t. 114, 27 juin 1892, p. 1516-1520.
C R, t. 115, 4 juil. 1892, p. 19-21.
C R, t. 116, 23 janv. 1893, p. 121-123.

32. *Sur les produits de réduction de l'anhydride camphorique droit.*
Ou : *Sur la campholide, produit de réduction de l'anhydride camphorique.*

B S C, 3e s., t. 15, 18 déc. 1895, p. 7-8.
C R, t. 122, 10 fév. 1896, p. 293-297. — B S C, 3e s., t. 15, 22 juil. 1896, p. 984-985.

33. *Synthèse partielle du camphre.*
Ou : *Sur la transformation de l'acide camphorique droit en camphre droit; synthèse partielle du camphre.*

B S C, 3e s., t. 15, 24 janv. 1896, p. 324-327. — *Voir* : R R, 1887, 2e sem., 15 oct., p. 481-492.
B S C, 3e s., t. 15, 19 fév. 1896, p. 342. — C R, t. 122, 24 fév. 1896, p. 446-449.

34. *Sur les produits de réduction du chlorure de camphoryle et sur sa préparation.*

B S C, 3e s., t. 15, 22 juil. 1896, p. 985.

35. *Sur le mononitrile camphorique, son anhydride et son anilide;* par MM. A. Haller et J. Minguin.

B S C, 3e s., t. 15, 22 juil. 1896, p. 986-988. — C R, t. 123, 27 juil. 1896, p. 216-220.

36. *Sur la tétraphénylcamphoramide et l'anhydride de l'éther camphorique α.*

B S C, 3e s., t. 15, 22 juil. 1896, p. 985-986.

37. *Sur la constitution de l'acide camphorique.*

B S C, 3e s., t. 17, 16 déc. 1896, p. 1-2.

38. *Essai de préparation d'un homologue supérieur du mononitrile camphorique;* par MM. Haller et J. Minguin.

B S C, 3e s., t. 17, 7 juin 1897, p. 581-582.

39. *Sur la synthèse de l'acide campholique au moyen de l'acide camphorique;* par MM. A. Haller et G. Blanc.

C R, t. 130, 12 fév. 1900, p. 376-378.

40. *Action de l'acide bromhydrique sur le benzylidènecamphre droit. Benzylcamphre monobromé. Acides benzylidènecampholique et phényloxyhomocampholique droits;* par MM. A. Haller et J. Minguin.

C R, t. 130, 21 mai 1900, p. 1362-1366. — B S C, 3e s., t. 23, 25 mai 1900, p. 498.

41. *Essai en vue de la préparation d'homologues supérieurs de l'acide homocamphorique.*

B S C, 3e s., t. 27, 24 janv. 1902, p. 99.

42. *Sur les acides camphoacétique et β-camphopropionique.*

C R, t. 141, 3 juil. 1905, p. 13-16.

43. *Sur des dérivés à fonction mixte de l'acide camphorique droit et sur la β-campholide;* par MM. A. Haller et G. Blanc.

C R, t. 141, 6 nov. 1905, p. 697-701.

44. *Préparation des éthers acylcampholiques et sur un nouveau mode de formation de l'acide phényloxyhomocampholique;* par MM. A. Haller et Ch. Weimann.

C R, t. 144, 11 fév. 1907, p. 297-301.

45. *Acides phényl-, p-tolyl-, diphényloxyhomocampholiques et leur*

– Sur les éthers camphométhanoiques 1 – éthanoiques 1 ~~et leu~~ symétriques et mixtes et leurs produits de saponification par A. Haller et L. Palfray. C.R. t 176 p. 1193 (1923).

transformation en benzyliden-p-tolyliden- et diphénylméthylencamphres.

C R, t. 154, 18 mars 1912, p. 742-748.

46. *Sur la monométhylcamphoroxime, le nitrile campholénique et l'acide méthylcampholénique;* par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

C R, t. 156, 19 mai 1913, p. 1503-1506.

6° Recherches sur les α-camphols (bornéols) et les β-camphols ou isocamphols (isobornéols).

L'incertitude qui régnait sur l'isomérie des différents bornéols naturels et artificiels a engagé M. Haller à faire une étude approfondie et comparative des propriétés de ces alcools et de celles d'un certain nombre de leurs dérivés, comme le camphre, le camphre monobromé et l'acide camphorique correspondants. En ce qui concerne les camphols naturels, l'Auteur est arrivé aux conclusions suivantes :

1° Tous les camphols naturels sont chimiquement identiques; ils ne diffèrent entre eux que par leur action sur la lumière polarisée.

2° Le camphol du *Dryobalanops camphora* (bornéol, camphre de Bornéo) a un pouvoir rotatoire d'environ $(\alpha)_D = +37°$. Il est identique avec un camphol droit qu'on peut obtenir par séparation méthodique des camphol et isocamphol qui prennent naissance dans l'hydrogénation du camphre. Ce camphol fournit par oxydation du camphre droit identique au camphre des Laurinées.

3° Les camphols de garance, de valériane, de Ngaï, possèdent le même pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = -37°38'$ qui est de signe contraire à celui des bornéols du *Dryobalanops*. Le camphre qui en dérive est identique au camphre de matricaire.

4° Les camphols de succin et de romarin sont constitués par des mélanges, dans lesquels le camphol droit domine pour le premier, tandis que l'isomère gauche est prédominant dans le camphol de romarin.

A propos de ce dernier camphol qui, dans l'essence de romarin, est toujours mélangé à du camphre, M. Haller a imaginé un moyen de séparer les bornéols de leurs produits d'oxydation, les camphres. Ce moyen consiste à chauffer le mélange avec un excès d'acide succinique ou d'anhydride phtalique qui forment avec les camphols des succinates et phtalates acides de bornéols, solubles dans les carbonates alcalins et facilement saponifiables, tandis que les camphres ne sont pas atteints et restent intacts.

Cette réaction a un grand caractère de généralité et a reçu, depuis lors, de nombreuses applications.

β-camphols, isocamphols, isobornéols ou bornéols instables.

M. de Montgolfier a montré que ces alcools prennent naissance, en même temps que les α-camphols, quand on prépare ces derniers soit par la méthode de

Berthelot, soit par celle de Baubigny. Il a également fait voir que ces nouveaux composés avaient une rotation inverse de celle des camphres qui servent à les préparer, mais que, par oxydation, ils fournissaient ces mêmes camphres avec leur rotation primitive, en quantité et en direction.

Le nom de bornéols instables leur vient de ce que, chauffés à une haute température, ils passent à l'état de camphols α ou bornéols stables, comme les a nommés M. de Montgolfier.

Reprenant l'étude de ces composés, M. Haller a d'abord montré qu'ils se forment toujours en même temps que leurs isomères α, toutes les fois qu'on hydrogène le camphre, quel que soit le mode opératoire employé.

En opérant dans de certaines conditions, il a réussi à obtenir un mélange des deux isomères, en proportions à peu près équivalentes, et presque sans action sur la lumière polarisée, alors que le camphre provenant de l'oxydation de ce mélange possédait exactement le même pouvoir rotatoire + 42° que le camphre ayant servi à l'opération.

Il a enfin spécifié les différences fondamentales qui existent entre ces isocamphols de synthèse et les bornéols, par l'étude de leur solubilité, de leur point de fusion, de leur forme cristalline et par la préparation *à froid* de bornylates et d'isobornylates de chloral, de bornylphényl- et d'isobornylphényluréthanes.

Pour chaque série de combinaisons, il s'est trouvé que celles qui se rattachent aux bornéols ou camphols α possédaient un pouvoir rotatoire spécifique inférieur et un point de fusion supérieur à ceux des combinaisons correspondantes dérivées des isobornéols ou isocamphols.

Voici l'une de ces séries, celle des bornyl- et isobornylphényluréthanes.

		Pouv. rot. spécif. $(\alpha)_D$.	Points de fusion.
I. Bornylphényluréthane préparée avec du camphol droit α		+34°.14′	137°,75
II. Bornylphényluréthane préparée avec du camphol gauche α		—34.31	137,25
III. Bornylphényluréthane préparée avec du camphol racémique αα		0	140,00
IV. Isobornylphényluréthane gauche β		—56.70	130,50
V. Bornylphényluréthane obtenue avec un camphol inactif composé de part. ég...	de droit α / de gauche β	— 7.50	133,00
VI. Bornylphényluréthane obtenue avec un camphol inactif composé de part. ég...	gauche α / droit β	+ 7.32	132,60

Indépendamment des dérivés qui viennent d'être signalés, M. Haller en a préparé beaucoup d'autres appartenant aux deux classes de camphols et d'isocamphols, notamment des campholuréthanes et des carbonates de camphols qui prennent naissance, en même temps que le camphre cyané, quand on traite du camphre sodé, mélangé de camphol sodé, par du cyanogène ou du chlorure de cyanogène. L'étude de ces uréthanes lui a même montré que celle qui dérive du camphol droit se présentait sous la forme de cristaux hémiédriques à droite, tandis que les cristaux de la campholuréthane gauche étaient hémiédriques à gauche. De plus, ces campholuréthanes,

chauffées avec une solution de potasse au sein de l'alcool absolu, se scindent nettement en cyanate de potasse et bornéol. Cette réaction avait au début fait croire à M. Haller que le produit était constitué par du cyanate de bornéol plus une molécule d'eau. Elle est générale à toutes les uréthanes des alcools à poids moléculaires élevés, ainsi que l'a montré Arth avec les menthyl- et capryluréthanes. De l'ensemble de ses recherches et de celles de M. de Montgolfier, M. Haller, se basant en outre sur la théorie de MM. Le Bel et van't Hoff, d'après laquelle deux atomes de carbone asymétriques dans une molécule conduisent à quatre isomères, conclut qu'on peut diviser les camphols en deux groupes :

1° Les bornéols ou camphols α (droit et gauche) (bornéols stables de M. de Montgolfier);

2° Les isobornéols ou camphols β (droit et gauche) (bornéols instables de M. de Mongolfier).

D'après M. Haller ces quatre bornéols sont des composés énantiomorphes seulement deux par deux.

D'une part, il y a les α camphols et, d'autre part, les β camphols ou isocamphols. Ces derniers, énantiomorphes l'un par rapport à l'autre, sont en même temps des isomères stéréochimiques des α camphols, sans être énantiomorphes avec eux.

Cette manière de rendre compte de l'isomérie de ces alcools a été depuis adoptée par tous les savants qui se sont occupés des bornéols.

A ces camphols il convient d'ajouter les différents racémiques et inactifs que M. Haller a préparés, de sorte qu'on aura la série de composés suivante :

1° Bornéol ou camphol α *droit*, donnant par oxydation du camphre *droit;*

2° Bornéol ou camphol α *gauche*, donnant par oxydation du camphre *gauche;*

3° Isobornéol ou isocamphol β droit, donnant par oxydation du camphre *gauche;*

4° Isobornéol ou isocamphol β gauche, donnant par oxydation du camphre *droit;*

5° Bornéol ou camphol α racémique (α droit + α gauche), donnant par oxydation du camphre *racémique;*

6° Bornéol ou camphol inactif (α droit + β gauche), donnant par oxydation du camphre *droit;*

7° Bornéol ou camphol inactif (α gauche + β droit), donnant par oxydation du camphre *gauche;*

8° Isobornéol ou isocamphol racémique (β droit + β gauche), donnant par oxydation du camphre *racémique.*

Alcoyl et diacoylbornéols $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CHR\\ |\\ CHOH\end{matrix}\right.$, $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CR^2\\ |\\ CHOH\end{matrix}\right.$.

Dans le Paragraphe relatif aux alcoylcamphres, il a été montré que des combinaisons de ce genre prennent naissance dans l'action des alcoolates de sodium sur le camphre.

On peut aussi préparer ces alcools en réduisant, au moyen du sodium et de l'alcool, les alcoylcamphres obtenus par l'un ou l'autre des procédés préconisés par M. Haller. L'introduction de la fonction alcool dans les monoalcoylcamphres a pour effet de faire naître un troisième atome de car-

bone asymétrique, de sorte que les molécules obtenues pourront exister sous six formes isomériques. Leur séparation n'a toutefois pas encore été effectuée.

Aryl- et alcoylbornéols tertiaires $C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH^2\\ \;|\\ C\left\langle\begin{array}{l}R\\ OH\end{array}\right.\end{array}\right.$.

Indépendamment des camphols ou bornéols secondaires substitués, on peut concevoir des alcoylbornéols tertiaires.

MM. Haller et Bauer ont, en effet, préparé deux de ces combinaisons en faisant agir les bromures de phényl- et de benzylmagnésiums sur le camphre en solution éthérée.

Ces alcools ont été déshydratés et ont respectivement fourni les phényl et benzylcamphènes β

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH\\ \;\|\\ C-C^6H^5\end{array}\right. ,\qquad C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH\\ \;\|\\ C-CH^2C^6H^5\end{array}\right.$$

Ce dernier composé est isomère avec un benzylcamphène α que les Auteurs ont obtenu par déshydratation des α-benzylbornéols secondaires

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH-CH^2C^6H^5\\ \;|\\ CHOH\end{array}\right. \rightarrow C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CCH^2C^6H^5\\ \;\|\\ CH\end{array}\right. .$$

MM. Haller et Bauer poursuivent encore l'étude de ces composés.

47. *Sur un éther cyanique du bornéol.*

B S S N, 17 mai 1881, p. 37-39. — C R, t. 92, 27 juin 1881, p. 1511-1514.

48. *Sur un éther carbonique du bornéol.*

B S S N, 15 juil. 1881, p. 43-44. — C R, t. 94, 9 janv. 1882, p. 86-87.

49. *Sur la campholuréthane.*

B S S N, 1er mars 1882, p. 70-72. — C R, t. 94, 27 mars 1882, p. 869-871.

50. *Sur une campholuréthane gauche dérivée d'un camphol gauche instable.*

B S S N, 1er juil. 1882, p. XXIX, 72-74.

51. *Sur deux campholuréthanes d'une isomérie analogue à celle des acides tartriques droit et gauche de* Pasteur.

B S C, n. s., t. 41, 22 fév. 1884, p. 321, 327-330. — C R, t. 98, 3 mars 1884, p. 578-580.

A. Haller. Action des acides tétrachloro et tétrabromophtaliques sur les essences de térébenthines - Nouveau procédé de préparation des campholi et partant des camphres droit et gauche. C.R. t 178, 1924, p 1393

52. *Isomérie des camphols et des camphres.*

C R, t. 103, 5 juil. 1886, p. 64-66. — B S S N, 17 nov. 1886, p. XXXIII.

53. *Isomérie des camphols et des camphres; camphol de valériane.*

C R, t. 103, 12 juil. 1886, p. 151-153.

54. *Isomérie des camphols et des camphres. Camphols de garance, de Bornéo et de succin.*

C R, t. 104, 3 janv. 1887, p. 66-68.

55. *Sur le camphol racémique et certains de ses dérivés.*

C R, t. 105, 4 juil. 1887, p. 66-68.

56. *Préparation directe de deux bornéols inactifs, donnant, par oxydation, du camphre droit ou du camphre gauche.*

C R, t. 105, 25 juil. 1887, p. 227-230.

57. *Sur de nouveaux éthers neutres et acides de camphols.*

C R, t. 108, 25 fév. 1889, p. 410-412.

58. *Sur de nouveaux éthers neutres et acides des camphols. Phtalates.*

C R, t. 108, 4 mars 1889, p. 456-457. — B S C, 3e s., t. 1, 8 mars 1889, p. 403.

59. *Camphre et bornéol de romarin. Nouvelle méthode de séparation du camphre et du bornéol.*

B S C, 3e s., t. 1, 8 mars 1889, p. 403. — C R, t. 108, 24 juin 1889, p. 1308-1310.

60. *Sur les acétates et benzoates de camphols actifs et racémiques. Sur un mode de préparation d'un bornéol droit pur, identique au bornéol de* Dryobalanops.

C R, t. 109, 1er juil. 1889, p. 29-31.

61. *Sur les différentes bornylphényluréthanes gauche, droite et racémique et sur les isobornylphényluréthanes.*

C R, t. 110, 20 janv. 1890, p. 149-152.

62. *Sur les camphorates des bornéols α droit et gauche.*

C R, t. 110, 17 mars 1890, p. 580-583.

63. *Contribution à l'étude des camphols et des camphres.*

A C P, 6e s., t. 27, nov. 1892, p. 392-432.

64. *Benzyl- et phénylbornéols et leurs produits de déshydratation, les benzyl- et phénylcamphènes;* par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

C R, t. 142, 19 mars 1906, p. 677-681.

65. *Sur des dérivés des bornéols et sur leurs produits de déshydratation;* par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

B S C, 3e s., t. 35, 23 mars 1906, p. 341.

2.

Recherches sur quelques éthers renfermant le groupement méthylénique.

1° Éthers cyanomaliques, acylcyanacétiques et dicyanacétiques. (Acides méthiniques.)

La faible acidité que montre le camphre cyané, grâce au complexe

$$\left\langle \begin{array}{l} CH - CN \\ | \\ CO \end{array} \right.$$

qu'il renferme, suggéra à M. Haller l'idée de faire agir le chlorure de cyanogène sur d'autres molécules renfermant le groupement méthylène associé à des radicaux négatifs et, partant, susceptibles de fournir des dérivés sodés. Il s'adressa, dans ce but, aux éthers maloniques, cyanacétiques, acétylacétiques, benzoylacétiques, etc., dont les dérivés sodés furent traités par du chlorure de cyanogène.

Les éthers qu'il obtint dans ces conditions se révélèrent comme des molécules très acides, susceptibles de décomposer les carbonates pour former de véritables sels cristallisés et bien définis

$$NC - CM\left\langle \begin{array}{l} CO^2R \\ CO^2R \end{array} \right., \qquad CM\begin{array}{l} \diagup CN \\ - CO^2R \\ \diagdown CN \end{array}, \qquad R'COMC\left\langle \begin{array}{l} CN \\ CO^2R \end{array} \right. .$$

A l'époque où M. Haller a préparé le premier de ces composés, aucun dérivé de ce genre n'était connu.

Les nitroéthanes de V. Meyer doivent en effet leurs propriétés acides à l'introduction, dans les carbures saturés, d'un radical NO^2 et non d'un radical organique.

La découverte et l'étude de ces éthers ont permis à M. Haller de formuler la loi suivante : « Toutes les fois qu'on introduit le cyanogène dans un groupe méthylène compris entre deux radicaux CO^2R, ou entre un radical CO et un groupe CO^2R, la molécule prend une fonction acide. »

Cette loi a naturellement été élargie depuis, et s'applique à beaucoup d'autres molécules dans lesquelles se trouvent accumulés des radicaux négatifs dans le méthane.

M. Haller a montré lui-même qu'il en est ainsi de l'éther dicyanacétique, molécule dont l'acidité est encore plus prononcée que celle des éthers cyanomaloniques et acylcyanacétiques.

Il a imaginé un autre mode de formation de ces composés qui lui a permis de préparer, outre les éthers cyanomaloniques, tous les homologues supérieurs des éthers acétocyanacétiques et benzoylcyanacétiques.

Cette méthode consiste à traiter les éthers cyanacétiques sodés par des éthers chlorocarboniques ou des chlorures acides :

$$CN\,CH\,Na - CO^2R + R'CO\,Cl = R'CO\,CH\begin{cases}CN\\CO^2R\end{cases}.$$

Tous ces composés, que M. Haller appelle du nom générique d'*acides méthiniques,* ont été soumis à une étude approfondie qui lui a permis de constater quelques différences essentielles entre les éthers acétocyanacétiques et homologues et les éthers benzoylcyanacétiques et homologues. Tandis que les éthers acylcyanacétiques de la série grasse donnent lieu à des réactions complexes quand on les décompose par l'eau bouillante, les éthers du type benzoylcyanacétique se dédoublent nettement, dans ces conditions, en acide carbonique, alcool et cyanacétophénone :

$$C^6H^5.CO\overset{\diagup CN}{CH} - CO^2C^2H^5 + H^2O = CO^2 + C^2H^5OH + C^6H^5CO\,CH^2CN.$$

Ces cyanacétophénones, qui sont les vrais nitriles des éthers du type benzoylacétique, sont facilement converties en ces derniers, quand on les traite par de l'alcool chlorhydrique. On se trouve là en présence d'un moyen de préparation des éthers acylacétiques de la série aromatique.

Bien que les deux modes de préparation des éthers acylcyanacétiques des deux séries autorisent à considérer ces corps comme possédant une fonction cétone, certaines de leurs propriétés militent plutôt en faveur de la théorie qui consiste à leur attribuer une fonction énolique. Ils ne sont pas, en effet, susceptibles de fournir des hydrazones avec la phénylhydrazine. Quand on les traite par ce réactif, il se forme des produits cristallisés très instables, résultant de l'addition de deux molécules d'hydrazine avec une molécule d'éther acylcyanacétique, produits qui se scindent facilement en acylphénylhydrazines et en des composés bruns non étudiés.

D'autre part, quand on traite leurs sels argentiques (les sels alcalins ne réagissent pas) par des iodures alcooliques, ils donnent naissance à des dérivés

alcoylés en O, des éthers énoliques (isomères des composés en C) ou éthers acylalcoylcyanacétiques :

$$\mathrm{RCOR'} = \mathrm{C}\begin{cases}\mathrm{CN}\\ \mathrm{CO^2R''}\end{cases} \qquad \mathrm{RCO\,C}\begin{cases}\mathrm{CN}\\ \mathrm{CO^2R''}\\ \mathrm{R'}\end{cases}$$

Éthers énoliques. — Composés de substitution en C.

Ces éthers perdent facilement le radical R′ quand on les traite par de l'acide chlorhydrique et régénèrent les composés acylcyanacétiques primitifs. De plus, soumis à l'action de l'ammoniaque, ils donnent naissance à des dérivés aminés, par substitution des groupes NH^2 au groupe OR′ :

$$\underset{\mathrm{NH^2}}{\mathrm{R.C}} = \mathrm{C}\begin{cases}\mathrm{CN}\\ \mathrm{CO^2R''}.\end{cases}$$

M. Haller appelle ces isomères des éthers acylalcoylcyanacétiques, *éthers β-alcoyloxy-α-cyanocrotoniques* quand ils dérivent des éthers acétylcyanacétiques, et *β-phényl-* ou *β-benzyl-β-alcoyloxy-α-cyanacryliques* quand ils se rattachent aux éthers benzoyl- ou phénylacétylcyanacétiques. L'Auteur s'est demandé si, à l'état libre, ces éthers existent sous la forme cétonique ou sous la forme énolique. Des déterminations réfractrométriques semblent militer en faveur de la forme énolique, comme on le verra dans la Section intitulée *Chimie physique*.

Les éthers cyanomaloniques ne possédant pas de groupement cétonique susceptible de se tautomériser en complexe énolique, il était intéressant de voir comment se comporteraient leurs sels d'argent vis-à-vis des iodures alcooliques. L'expérience a montré à MM. Haller et G. Blanc que la réaction de double décomposition s'effectue normalement et qu'on obtient de véritables éthers alcoylcyanomaloniques neutres.

$$\mathrm{R - C}\!\begin{cases}\mathrm{CN}\\ =(\mathrm{CO^2C^2H^5})^2.\end{cases}$$

L'acide chlorhydrique en excès convertit ces éthers en acides homologues de l'acide acétique, tandis que la potasse concentrée les transforme en acides α cyanés homologues de l'acide cyanacétique. Les éthers cyanomaloniques, comme les éthers dicyanacétiques, peuvent, par conséquent, être considérés comme de véritables *acides méthiniques*.

Au cours de ses recherches sur les éthers cyanacétiques, éthers que M. Haller a été le premier, avec M. L. Henry, à introduire dans la pratique des laboratoires comme réactifs, parce qu'ils se prêtent parfois mieux à certaines synthèses que les éthers maloniques, M. Haller a soumis ces corps à différentes autres réactions. C'est ainsi qu'il a montré que leur dérivé sodé, traité par :

1° De l'iode ou de l'éther bromocyanacétique, donne naissance à de l'éther dicyanosuccinique ou dicyanomaléique;

2° Par des chlorures diazoïques, fournit des combinaisons jaunes parfaitement cristallisées et constituées par des éthers benzèneazocyanacétiques ou hydrazones des éthers cyanooxaliques, avec leurs stéréoisomères;

3° Par de l'éther chloracétique, fournit un mélange d'éther cyanosuccinique et d'éther cyanotricarballylique.

L'éther cyanosuccinique ainsi obtenu a servi à son tour comme matière première pour effectuer des synthèses.

En soumettant, par exemple, cet éther, préalablement sodé, à l'action de l'éther bromoisobutyrique, MM. Haller et G. Blanc ont obtenu de l'éther αα-diméthyl-β-cyanotricarballylique, lequel, par saponification, les a conduits à l'acide αα-diméthyltricarballylique, identique avec un produit de dégradation du pinène et du camphène.

1. *Sur une nouvelle classe de composés cyanés à réaction acide : éthers cyanomaloniques.*

B S S N, 15 juil. 1882, p. XXXI-XXXII, 76-80; — 17 mai 1883, p. XVIII-XIX. — C R, t. 95, 17 juil. 1882, p. 142-145. — B S C, n. s., t. 39, 9 fév. 1883, p. 262-263. — B S S N, 1er fév. 1884, p. XIV-XV. — B S I M, t. 54, 27 fév. 1884, p. 347-351.

2. *Préparation de l'éther acétylcyanacétique et de quelques-uns de ses dérivés métalliques;* par MM. A. Haller et A. Held.

B S S N, 16 juin 1882, p. 74-76. — C R, t. 95, 31 juil. 1882, p. 235-237. — B S C, n. s., t. 39, 9 fév. 1883, p. 262-263. — *Voir* n° 12.

3. *Préparation de l'éther benzoylcyanacétique et de la cyanacétophénone.*

C R, t. 101, 14 déc. 1885, p. 1270-1273. — B S S N, 15 janv. 1886, p. V-VI. — A F A S, 15e Ses., Nancy, 1re p., 13 août 1886, p. 105-106.

4. *Sur la cyanacétophénone.*

Ou : *Fonction et dérivés de la cyanacétophénone.*

C R, t. 104, 23 mai 1887, p. 1448-1451.

B S C, n. s., t. 48, 10 juin 1887, p. 23-26.

5. *Sur l'éther cyanacétique.*

C R, t. 104, 6 juin 1887, p. 1626-1627. — B S C, n. s., t. 48, 10 juin 1887, p. 27-28.

6. *Sur un nouveau mode de préparation de l'éther acétylcyanacétique;* par MM. A. Haller et A. Held.

C R, t. 105, 11 juil. 1887, p. 115-117. — *Voir* n° 12.

7. *Sur un nouveau mode de formation des éthers cyanomalonique et benzoylcyanacétique.*

C R, t. 105, 18 juil. 1887, p. 169-171. — *Voir* n^{os} **11** et **12**.

8. *Synthèses au moyen de l'éther cyanacétique. Éthers cyanosucciniquc et cyanotricarballylique;* par MM. A. Haller et L. Barthe.

C R, t. 106, 14 mai 1888, p. 1413-1416. — B S C, 3e s., t. 1, 8 fév. 1889, p. 298-302. — A C P, 6e s., t. 18, oct. 1889, p. 281-288.

9. *Sur l'acétylcyanacétate de méthyle;* par MM. A. Haller et A. Held.

C R, t. 106, 16 janv. 1888, p. 210-213. — B S C, n. s., t. 49, 28 janv. 1888, p. 243-247. — *Voir* n° **12**.

10. *Sur l'influence qu'exercent certains radicaux dits* négatifs *sur les fonctions de certains groupements.*

B S C, 2e s., t. 49, 11 déc. 1887, 25 mai 1888, p. 945-947, 31-36.

11. *Influence qu'exerce sur certains corps neutres l'introduction dans leurs molécules de radicaux dits « négatifs ». — Sur une nouvelle classe de composés à réaction acide. — I. Éthers cyanomaloniques, mode de formation et propriétés.*

A C P, 6e s., t. 16, mars 1889, p. 403-432.

12. *Sur une nouvelle classe de composés organiques à réaction acide.* — II. *Acétylcyanacétates d'éthyle et de méthyle;* par MM. A. Haller et A. Held.

A C P, 6e s., t. 17, juin 1889, p. 203-227.

13. *Synthèses au moyen de l'éther cyanacétique. Homologues supérieurs de l'éther acétylcyanacétique.*

C R, t. 106, 9 avr. 1888, p. 1083-1085.

14. *Synthèses au moyen des éthers cyanacétiques.* — III. *Éthers benzène, orthotoluène et paratoluènazocyanacétiques.*

C R, t. 106, 16 avr. 1888, p. 1171-1174.

15. *Synthèses au moyen de l'éther cyanacétique. Éthers ortho-*

toluyl-, phénylacétyl-, cinnamyl- et dicinnamylcyanacétiques.

C R, t. 107, 9 juil. 1888, p. 104-107. — B S C, 3ᵉ s., t. 2, 7 juin 1889, p. 3.

16. *Sur la cyanacétophénone, l'orthométhylcyanacétophénone et l'éther orthotoluylacétique. Méthode générale de synthèse d'acides β-acétoniques de la série aromatique.*

C R, t. 108, 27 mai 1889, p. 1116-1118.

17. *Synthèses au moyen de l'éther cyanacétique. Éthers dicyanacétiques.*

C R, t. 111, 7 juil. 1890, p. 53-56.

18. *Sur les éthers benzèneazocyanacétiques et leurs analogues;* par MM. A. Haller et E. Brancovici.

C R, t. 116, 4 avr. 1893, p. 714-718.

19. *Sur les acides méthéniques et méthiniques. Contribution à l'étude des éthers acétylcyanacétiques de la formule générale*

$$C^nH^{2n+1}-CO.CH\left\langle\begin{matrix}CAz\\CO^2R\end{matrix}\right. \quad \text{ou} \quad C^nH^{2n+1}-CH=COH.CH\left\langle\begin{matrix}CAz\\CO^2C^2H^5\end{matrix}\right..$$

C R, t. 120, 4 juin 1895, p. 1193-1197.

20. *Action de la phénylhydrazine sur les éthers cyanomaloniques et benzoylcyanacétiques.*

B S C, 3ᵉ s., t. 15, 15 janv. 1896, p. 131-132.

21. *Action de l'éther bromocyanacétique et de l'iode sur l'éther cyanacétique sodé.*

B S C, 3ᵉ s., t. 19, 15 déc, 1897, p. 7-8.

22. *Préparation des éthers β-alcoyloxy-α-cyanocrotoniques*

$$CH^3-COR=C\left\langle\begin{matrix}CAz\\CO^2C^2H^5\end{matrix}\right.$$

isomères des éthers acétoalcoylcyanacétiques

$$CH^3CO-C\left\langle\begin{matrix}CAz\\R\end{matrix}\right.-CO^2C^2H^5.$$

C R, t. 130, 7 mai 1900, p. 1221-1225.

23. *Sur des éthers β-phényl- et β-benzyl-α-alcoyloxy-α-cyanoacryliques;* par MM. A. Haller et G. Blanc.

B S C, 3e s., t. 23, 8 juin 1900, p. 758-759. — C R, t. 130, 11 juin 1900, p. 1591-1593.

24. *Synthèse de l'éther αα-diméthyl-γ-cyanotricarballylique et de l'acide αα-diméthyltricarballylique;* par MM. A. Haller et G. Blanc.

C R, t. 131, 2 juil. 1900, p. 19-21.

25. *Sur les éthers alcoylcyanomaloniques et les acides alcoylcyanacétiques qui en dérivent;* par MM. A. Haller et G. Blanc.

C R, t. 132, 18 fév. 1901, p. 381-384.

2° Éthers chloro- et bromoacétoacétiques, γ-acétoacétiques et dérivés. Synthèse de l'éther acétonedicarbonique et de l'acide citrique.

Entreprises en vue de montrer que l'éther γ-cyanacétoacétique, que M. W. James avait préparé par double décomposition entre le cyanure de potassium et l'éther acétoacétique chloré, n'était autre chose que de l'éther acétocyanacétique α obtenu précédemment par MM. Haller et Held, ces recherches ont eu pour suite l'étude des éthers chloro- et bromoacétoacétiques et leur action sur le cyanure de potassium. Ces deux Auteurs ont montré que, dans cette action, il se forme toujours, avec l'éther chloré, un mélange des deux dérivés cyanés α et γ qu'on sépare facilement, le premier étant soluble dans le carbonate de soude, alors que le second est insoluble. On purifie ce dernier, par rectification.

Suivant les conditions de température et de dilution dans lesquelles on opère, les γ-cyanacétoacétates de méthyle et d'éthyle fournissent, avec l'alcool chlorhydrique, soit des chlorhydrates d'éthers imides chlorés cristallisés

$$C^2H^5CO^2CHClCHOHCH^2C\begin{cases}NHHCl\\OC^2H^5\end{cases}$$

ou

$$C^2H^5CO^2CH^2CHOHCHClC\begin{cases}NHHCl\\OC^2H^5\end{cases},$$

qui par hydrolyse se convertissent en produits huileux chlorés, soit le chlorhydrate d'éther imide non chloré

$$C^2H^5CO^2CH^2COCH^2C\begin{cases}NHHCl\\OC^2H^5\end{cases}$$

qu'un traitement au bain-marie transforme en éther acétonedicarbonique. Cet éther peut ensuite facilement être converti en acide citrique par la méthode de Dunschmann. MM. Haller et Held insistent pour que, dans

les opérations conduisant à la formation de l'éther acétonedicarbonique, on suive exactement les prescriptions détaillées dans leur Mémoire, sans cela il ne se forme que des dérivés chlorés d'addition. L'insuccès rencontré par MM. Hantzsch et Eppert dans leurs tentatives pour reproduire l'éther acétonedicarbonique provient, sans doute, de ce qu'ils n'ont pas rigoureusement observé ces prescriptions.

26. *Identité de l'éther cyanacétoacétique de M.* W. James *avec l'éther acétocyanacétique;* par MM. A. Haller et A. Held.

Ou : *Sur le cyanacétoacétate d'éthyle de M.* W. James; par MM. A. Haller et A. Held.

B S C, n. s., t. 47, 13 mars 1887, p. 888-892.

C R, t. 104, 6 juin 1887, p. 1627-1629. — *Voir* n° **12**, p. 46.

27. *Sur les éthers monochloracétoacétiques α et γ. Essai de synthèse de l'acide citrique;* par MM. A. Haller et A. Held.

Ou : *Synthèse de l'acide citrique;* par MM. A. Haller et A. Held.

Ou : *Éthers monochloroacétoacétiques, cyanacétoacétiques α et γ. Synthèse des acides citrique et acétonedicarbonique;* par MM. A. Haller et A. Held.

B S C, 3e s., t. 1, 8 mars 1889, p. 403. — C R, t. 108, 11 mars 1889, p. 516-518.

C R, t. 111, 10 nov. 1890, p. 682-685.

A C P, 6e s., t. 23, juin 1891, p. 145-178.

28. *Sur les éthers γ-cyanacétoacétiques et les éthers imidés chlorés correspondants;* par MM. A. Haller et A. Held.

C R, t. 111, 3 nov. 1890, p. 647-650.

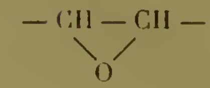
29. *Nouvelles recherches sur les éthers acétoacétiques monochlorés, monobromés et monocyanés;* par MM. A. Haller et A. Held.

C R, t. 114, 22 fév. 1892, p. 398-401.

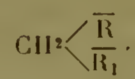
30. *Nouvelles recherches sur les éthers acétoacétiques monohalogénés et monocyanés;* par MM. A. Haller et A. Held.

B S C, 3e s., t. 5, 22 mai 1891, p. 930-931. — C R, t. 114, 29 fév. 1892, p. 452-455.

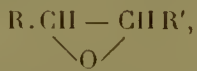
3° **Synthèses effectuées avec les corps renfermant le groupe oxyde d'éthylène**



et les composés méthyléniques de la forme



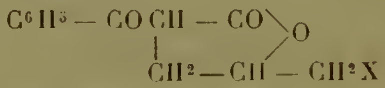
Ces études ont été entreprises, à peu près en même temps que celles de MM. W. Traube et Erich Lehmann, à l'effet de savoir comment se comporteraient, à l'égard des composés méthyléniques sodés, les molécules renfermant le complexe



comme l'oxyde d'éthylène et les épihalogènehydrines.

Bien qu'entrepris avec des molécules différentes, les essais de M. Haller et de ses collaborateurs ont abouti à des résultats analogues aux résultats obtenus par les savants allemands, quand les fonctions des matières initiales étaient identiques.

M. Haller s'est adressé d'abord aux épihalogènehydrines et les éthers benzoylacétiques sodés qui, en réagissant les uns sur les autres, donnent naissance, à la suite d'une série de réactions, à des 2-*benzoyl-4-valérolactones-5-halogénées*



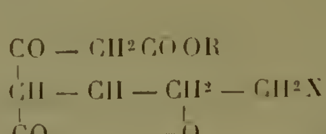
Dans la réaction, c'est le complexe oxyde d'éthylène qui s'ouvre et intervient, tandis que le groupement renfermant l'élément halogéné est respecté.

En tant que cétones, ces composés fournissent très facilement des phénylhydrazones. Soumis à l'action de la potasse, ils subissent deux dédoublements : ils perdent d'une part de l'acide carbonique et donnent un glycolcétone

$$C^6H^5CO\,CH^2CH^2CH\,OH\,CH^2OH$$

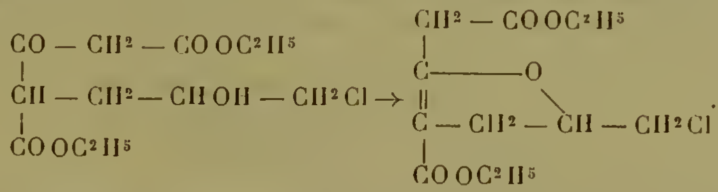
le 4-*benzoyl*-1.2-*butandiol* qui se combine à la semicarbazide, tandis qu'intervient, d'autre part, une rupture cétonique, pour donner naissance au sel de potasse de l'acide 4.5-dioxyvalérique et de l'acide benzoïque.

Avec les éthers acétonedicarboniques sodés, le processus de la réaction est le même et l'on obtient encore des cétolactones halogénées qui sont en même temps des éthers carboxylés

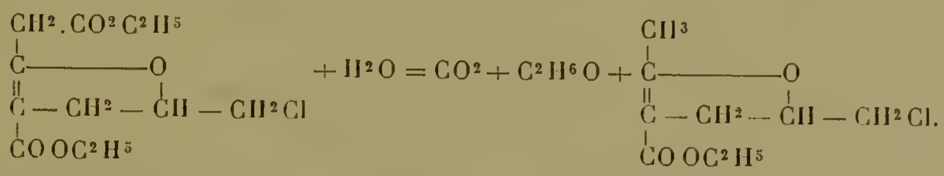


Il est à remarquer qu'un seul des complexes méthyléniques entre en réaction. L'autre permet la formation d'une combinaison cuprique $(C^{10}H^{12}O^5Cl)^2Cu$. Ce corps, en temps que cétone, donne également une semicarbazone.

Quand on éthérifie le composé éthylique, au moyen d'un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique et qu'après élimination de l'excès des deux réactifs, on rectifie le résidu, on isole une huile qui ne précipite plus avec l'acétate de cuivre et ne se combine plus avec le semicarbazide. M. Haller admet qu'il se forme d'abord l'éther dicarboxylé normal, lequel perd au cours de la distillation une molécule d'eau pour fournir un dérivé *dihydrofurfuranique*



Ce dérivé cyclique, chauffé avec une solution aqueuse de carbonate de potasse, conduit à un corps parfaitement cristallisé que MM. Haller et March considèrent comme de l'acide *α-chlorométhyl-α'-méthyl-αβ-dihydrofurfurane* β' carbonique



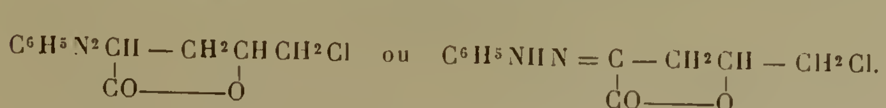
La constitution de cette molécule complexe a été confirmée par une autre voie, en partant de l'*acétylchlorovalérolactone* de MM. Traube et Lehmann, composé qui a été éthérifié et distillé. Au cours de cette dernière opération, il perd une molécule et donne un produit identique à celui décrit par les deux Auteurs français.

La cétolactone primitive, c'est-à-dire le produit de condensation directe de l'épichlorhydrine sur l'éther acétonedicarbonique, chauffée, de son côté, avec une solution de carbonate de potasse, a fourni le cétoneglycol

$$CH^3CO\,CH^2CH^2CH\,OH\,CH^2OH$$

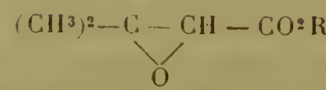
déjà obtenu par les deux chimistes allemands comme produit de dédoublement de l'*acétylchloro-γ-valérolactone*.

Pour clore leur travail sur ce sujet, MM. Haller et March ont fait agir sur les produits sodés de la cétolactone, dérivée de l'éther acétonedicarbonique, et de la *benzoylchlorovalérolactone*, du chlorure de diazobenzène et ont obtenu le même produit dans les deux réactions :

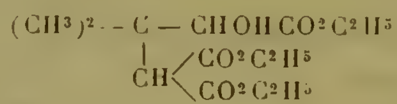


Synthèse des acides térébique et pyrotérébique.

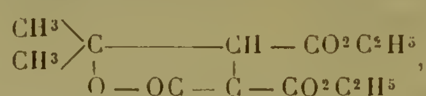
Les éthers glycidiques

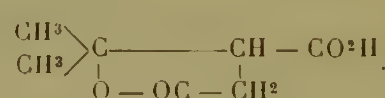


renfermant également le groupement oxyde d'éthylène, MM. HALLER et G. Blanc ont fait agir l'éther diméthylglycidique sur l'éther malonique sodé pour obtenir le corps suivant, qui devait servir à une autre synthèse :



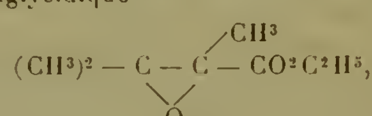
Il y a eu réaction, mais pas dans le sens voulu. Le complexe malonique s'est fixé sur le carbone situé en α vis-à-vis du carboxéthyle de l'éther diméthylé, avec formation d'un groupement lactonique :

(I) 

(II) 

Ce corps est facilement transformé par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique en acide térébique (II) qui, soumis à l'action de la chaleur, donne d'une part l'isocaprolactone et d'autre part son isomère l'acide pyrotérébique.

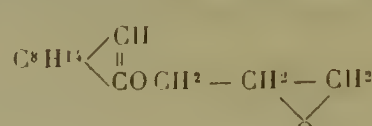
Un essai tenté par les Auteurs pour condenser l'éther malonique sodé avec l'éther αββ-triméthylglycidique



n'a donné aucun résultat. Les deux corps refusent de se combiner.

Camphre cyanosodé, acétylacétone sodée et épichlorhydrine.

Le composé halogène agit sur le premier de ces corps, non par le complexe oxyde éthylénique, mais par le groupement CH^2Cl pour donner naissance à un dérivé énolique



qui, au sein de l'alcool, devient

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH\\ \|\\ CO - CH^2.CHOH\,CH^2OC^2H^5\end{array}\right..$$

Ce corps, traité par de l'acide chlorhydrique, régénère le camphre cyané. Bien que la constitution de l'acétylacétone rapproche cette molécule des éthers β-cétoniques, son dérivé sodé ne réagit pas sur l'épichlorhydrine de la même manière que ces éthers, mais encore par le complexe halogène.

La réaction qui se fait au sein de l'alcool peut se traduire par l'équation

$$\begin{array}{l}CH^3CO\\ CH^3 - CO\end{array}\!\!>CHNa + \underbrace{CH^2Cl - CH - CH^2}_{O} + H^2O + C^2H^5OH$$

$$= NaCl + CH^3CO^2C^2H^5 + CH^3CO\,CH^2CH^2\begin{array}{l}CH\,OH\\ |\\ CH^2OH\end{array}.$$

Le corps $C^6H^{12}O^3$ formé subit ensuite, au cours de la distillation, une déshydratation et donne $C^6H^{10}O^2$:

$$CH^3CO\,CH^2CH^2CH\,OH\,CH^2\,OH - H^2O = \begin{array}{lcl}CH^3C & = & CH\\ \;\;\;| & & \;|\\ \;\;\;O & & CH^2\\ \;\;\;| & & \;|\\ CH^2 & - & CH\,OH\end{array}.$$

Très sensible à la plupart des réactifs, ce corps a cependant pu être transformé partiellement en un éther acétique et en un éther méthylique, ce qui confirme la présence d'une fonction alcool.

Mais le phénomène le plus intéressant, observé par MM. Haller et Blanc avec ce composé, c'est sa transformation spontanée, au bout de quelque temps en un corps cétonique, à odeur très forte, et susceptible de fournir une semicarbazone.

Condensation de la bromacétine du glycol avec des éthers acétoacétiques et acétonedicarboniques.

Quand, dans la réaction de MM. W. Traube et Lehmann, on substitue la bromacétine à l'oxyde d'éthylène, on obtient des produits dans lesquels le reste $- CH^2CH^2COOCH^3$ subsiste intégralement.

Avec les éthers acétoacétiques sodés, il se forme des éthers γ-acétoxybutyriques α-acétylés

$$CH^3OC - O\,CH^2CH^2CH\left\langle\begin{array}{l}CO\,CH^3\\ CO^2R\end{array}\right.$$

qui fournissent avec la semicarbazide l'amide de l'acide 3-*méthyl-4-acéto-éthylpyrazolone-1-carbonique*

$$\begin{array}{l}\qquad\qquad\qquad\;\; / CH^2CH^2O\,CO\,CH^3\\ CH^3 - C - CH - CO\\ \qquad\;\;\, \| \qquad\quad\;\; /\\ \qquad\;\;\, N \text{———} N - CONH^2\end{array}$$

Avec l'éther acétonedicarbonique, c'est de l'α-*acétoxyéthylacétone dicarbonate* de méthyle qui prend naissance

$$\begin{array}{c} CH^3COOCH^2CH^2 \\ | \\ CH^3CO^2 - CH^2CO - CH - CO^2CH^3, \end{array}$$

31 à 34. *Sur de nouvelles synthèses effectuées au moyen de molécules renfermant le groupe méthylène associé à un ou deux radicaux négatifs.*

I. *Action de l'épichlorhydrine et de l'épibromhydrine sur les éthers benzoylacétiques sodés.*

B S C, 3e s., t. 21, 31 mars 1899, p. 564. — C R, t. 132, 17 juin 1901, p. 1459-1463. — B S C, 3e s., t. 31, 11 mars 1904, p. 367-373.

II. *Action de l'épichlorhydrine sur les éthers acétonedicarboniques sodés;* par MM. A. Haller et F. March.

C R, t. 136, 16 fév. 1903, p. 434-436. — B S C, 3e s., t. 29, 10 juil. 1903, p. 786-787.

III. *Action de l'épichlorhydrine sur les éthers acétonedicarboniques sodés;* par MM. A. Haller et F. March.

C R, t. 137, 6 juil. 1903, p. 11-15. — B S C, 3e s., t. 31, 11 mars 1904, p. 440-448.

IV. *Action de l'épichlorhydrine sur l'acétylacétone sodée;* par MM. A. Haller et G. Blanc.

B S C, 3e s., t. 27, 11 juil. 1902, p. 781-782. — C R, t. 137, 28 déc. 1903, p. 1203-1205.

35. *Condensation de la bromacétine du glycol avec les éthers acétoacétiques et acétonedicarboniques;* par MM. A. Haller et F. March.

C R, t. 139, 11 juil. 1904, p. 99-101. — B S C, 3e s., t. 33, 14 avr. 1905, p. 618-623.

36. *Condensation de l'éther ββ-diméthylglycidique avec l'éther malonique sodé. Synthèse des acides térébique et pyrotérébique;* par MM. A. Haller et G. Blanc.

C R, t. 142, 25 juin 1906, p. 1471-1473.

3.

Phtaléines, dérivés du dibenzoylbenzène, des acides benzoylbenzoïques, du triphénylméthane (vert phtalique), de l'anthrone et de l'anthracène.

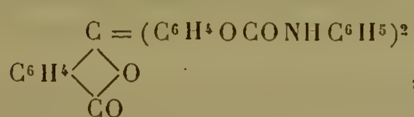
1° Phtaléines et Tétralcoyldiamido-*o*-dibenzoylbenzènes. Diméthylaniline-phtaléine et Tétraméthyldiamido-*o*-dibenzoylbenzène.

Phtaléines et tétralcoyldiamido-o-dibenzoylbenzènes.

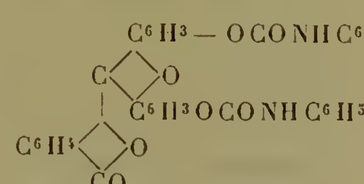
La constitution des phtaléines, toujours en discussion, a également préoccupé MM. Haller et Guyot qui ont entrepris une série de travaux sur ces composés. Ces recherches, dont celles qui se rapportent à la diméthylaniline-phtaléine ont permis de constater une dérogation à un ensemble de réactions paraissant bien établies, ont débuté par la phénolphtaléine et la fluorescéine.

A l'époque, deux théories étaient en présence au sujet de la fonction de ces molécules. L'une leur conférait une double fonction phénolique, tandis que l'autre, en raison de la propriété qu'elles possèdent de fournir une oxime, leur attribuait une fonction quinonique et une fonction phénolique.

MM. Haller et Guyot ont montré que phénolphtaléine et fluorescéine se combinent l'une et l'autre, directement à deux molécules de carbanile pour donner des phényluréthanes



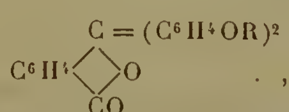
,



;

cette réaction confirme la première manière de voir.

Ces deux fonctions phénoliques persistent également en solution alcaline, car, si l'on traite les deux phtaléines au sein d'une solution alcoolique de potasse par des iodures ou chlorures alcooliques, on obtient des éthers phénoliques (I), insaponifiables dans les conditions ordinaires, et non des corps possédant à la fois les fonctions éther phénolique, quinone et éther-sel (II)

(I)  . , (II) 

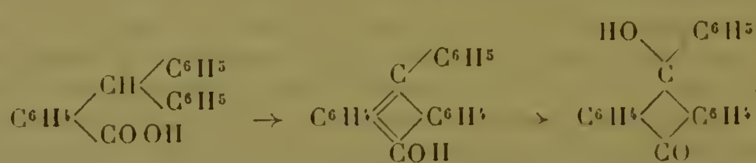
Un corps possédant la formule (II), grâce au complexe éther-sel, serait en partie saponifiable.

L'exactitude de ces formules de constitution a été corroborée, du moins en ce qui concerne le composé éthylique, par l'identité de cet éther avec le produit de condensation du chlorure de phtalyle avec le phénétol.

La fluorescéine a encore conduit MM. Haller et Guyot à préparer d'autres dérivés qui sont de vrais colorants. En nitrant le chlorure de cette phtaléine et traitant le dérivé chloronitré par de la diméthylamine, de la diméthylparaphénylène-diamine, ces Auteurs ont, en effet, obtenu des rhodamines nitrées qui, par réduction fournissent des combinaisons amidées, véritables matières colorantes.

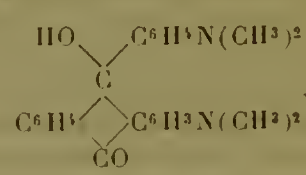
2° *Diméthylaniline-phtaléine et tétraméthyldiamido-o-dibenzoylbenzène.*

Déjà connue, et préparée par d'autres voies (O. Fischer, v. Bæyer), cette phtaléine a été aussi produite par MM. Haller et Guyot, avec un rendement presque quantitatif, en condensant de la diméthylaniline avec l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque; ces chimistes avaient préparé ces corps pour une autre série de recherches. La diméthylanilinephtaléine fut ensuite réduite en *acide tétraméthyldiamidotriphénylméthane-orthocarbonique,* auquel on a fait subir, successivement, la même série de traitements qu'à l'acide triphénylméthane-*o*-carbonique lui-même, pour le transformer en dérivés anthracéniques. On sait, en effet, que ce dernier acide perd facilement une molécule d'eau au contact des déshydratants et donne le phénylanthranol, susceptible de fournir, par oxydation, du phényloxanthranol



Soumis à un traitement analogue, l'acide tétraméthyldiamidotriphénylorthocarbonique fournit, par déshydratation, un composé que MM. Haller et Guyot ont, dans un premier travail, considéré comme un dimère du tétraméthyldiamidophénylanthranol.

Ce dimère, traité enfin en solution chlorhydrique par du perchlorure de fer, se transforme intégralement en le chlorure de tétraméthyldiamidophényloxanthranol présumé à l'époque. C'est une superbe matière colorante bleue que l'eau, à chaud, dissocie pour donner le carbinol incolore qui devait être l'oxanthranol cherché et avoir pour formule



formule qu'attribuait, de son côté, O. Fischer à la base de son vert phtalique.

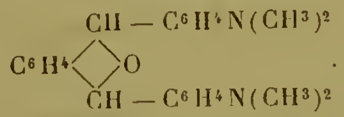
Des recherches poursuivies dans un autre sens, par MM. Guyot et Pignet, ont abouti à la découverte du tétraméthyldiamido-*o*-dibenzoylbenzène dont les propriétés physiques et chimiques se confondent avec celles du tétraméthyldiamidophényloxanthranol supposé. MM. Haller et Guyot ont alors repris l'étude de ce dernier corps, en ont préparé un certain nombre de dérivés qu'ils ont comparés avec ceux que fournit l'orthodibenzoylbenzène substitué et les ont trouvés identiques.

Il serait trop long d'énumérer la série de combinaisons mises au jour; il suffit ici de mentionner les suivantes, qui sont caractéristiques :

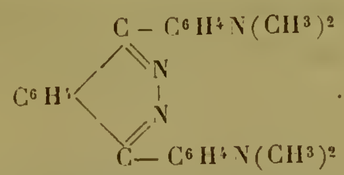
1° Tétraméthyldiamido-*o*-dibenzhydrylbenzène obtenu par réduction de la dicétone

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CH\,OH\,C^6H^4N(CH^3)^2\\ CH\,OH\,C^6H^4N(CH^3)^2.\end{array}\right.$$

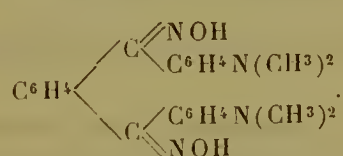
2° Tétraméthyldiamidodiphényl-αα'-benzo-ββ'-dihydro-αα'-furfurane préparée par le traitement à chaud du dérivé précédent avec $PO\,Cl^3$



3° Tétraméthyldiamidodiphénylphtalazine réalisée avec l'hydrazine



4° Dioxime du tétraméthyldiamidodibenzoylbenzène



5° Phénylhydrazone du tétraméthyldiamidodibenzoylbenzène

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CO\,C^6H^4N(CH^3)^2\\ C - C^6H^4N(CH^3)^2.\\ \|\\ N - NH\,C^6H^5\end{array}\right.$$

6° Tétraméthyldiamidotriphénylméthane-*o*-diméthylamidobenzhydryle préparé par condensation du dérivé benzhydrylé (I) avec de la diméthylaniline

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CH\left\langle\begin{array}{l}C^6H^4N(CH^3)^2\\ C^6H^4N(CH^3)^3\end{array}\right.\\ CH\,OH\,C^6H^4N(CH^3)^2\end{array}\right..$$

7° L'identification des deux produits tétraméthyldiamido-*o*-dibenzoylbenzène et tétraméthyldiamidophényloxanthranol supposé a enfin été faite en les fondant avec de la potasse. Tous deux ont fourni les mêmes quantités d'acide *p*-diméthylamidobenzoïque :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CO\,C^6H^4N(CH^3)^2\\ CO\,C^6H^4N(CH^3)^2\end{array}\right. + 2\,KHO = C^6H^6 + 2(CH^3)^2N\,C^6H^4CO^2K.$$

MM. Haller et Guyot ont donné une interprétation ingénieuse des différentes réactions et des transpositions moléculaires qui peuvent se produire,

au cours des traitements auxquels l'acide tétraméthyldiamidotriphénylméthane-ortho-carbonique a été soumis pour aboutir au dibenzoylbenzène diamidotétraméthylé obtenu.

1. *Sur de nouveaux dérivés de la phénolphtaléïne et de la fluoresceéine.*

C R, t. 116, 6 mars 1893, p. 479-482, 660.

2. *Sur quelques dérivés de la phénolphtaléine;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

C R, t. 120, 11 fév. 1895, p. 296-299, 413.

3. *Sur de nouveaux dérivés de la fluoresceéine; rhodamines nitrées et aminées;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

B S C, 3e s., t. 17, 16 déc. 1896, p. 2.

4. *Contribution à l'étude des phtaléines et des dibenzoylbenzènes;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

A C P, 8e s., t. 19, mars 1910, p. 297-353.

5. *Préparation et propriétés des tétraméthyldiamidophénylanthranol et -oxanthranol;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

B S C, 3e s., t. 15, 20 mai 1896, p. 755-756; — t. 17, 17 fév. 1897, p. 342-343; — t. 25, 25 janv. 1901, p. 315-322.

6. *Sur le tétraméthyldiamidodiphényldianthranoltétraméthylédiamidé symétrique et l'oxanthranol correspondant;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

C R, t. 125, 2 août 1897, p. 286-288.

7. *Sur les produits de condensation du benzène, du toluène et de la diméthylaniline avec le tétraméthyldiamidophényloxanthranol et sur le vert phtalique;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

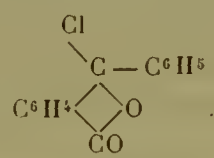
V I K A C, Sektion IV, Bd. II, 4. Juni 1903, S. 547-552.

8. *Sur les produits de condensation du tétraméthyldiamidophényloxanthranol avec le benzène, le toluène et la diméthylaniline;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

C R, t. 137, 19 oct. 1903, p. 606-611.

2° Acides-*o*-benzoylbenzoïques et dialcoylamidoanthraquinones.

MM. Haller et Guyot, en étudiant systématiquement le terme le plus simple de la série de ces acides, sont arrivés à justifier la tautomérie de l'acide benzoylbenzoïque en préparant le chlorure auquel ils assignent la formule



Traité par de la benzine ou de la diméthylaniline et du chlorure d'aluminium, ce composé donne en effet du diphénylphtalide et du diméthylamidodiphénylphtalide dont la constitution est bien établie.

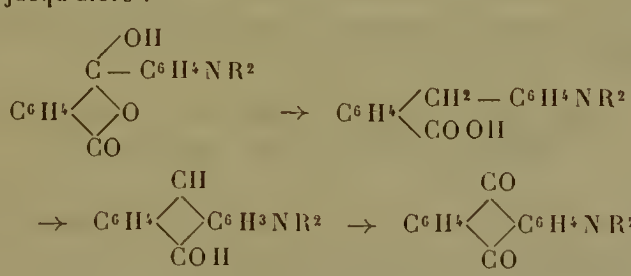
Ainsi, dans certaines conditions, l'acide benzoylbenzoïque fonctionne bien comme une γ-lactone. Cette manière de voir est d'ailleurs confirmée par la formation, observée par les Auteurs, d'acide benzoylbenzoïque dans l'action ménagée de la benzine sur le chlorure de phtalyle.

Grâce à l'emploi du sulfure de carbone comme solvant et agent modérateur, M. Haller, en collaboration avec M. Guyot, a étendu la synthèse de Friedel à la préparation des acides diméthylamido-diéthylamido- et éthylbenzylamidobenzoylbenzoïques et, avec M. Umbgrove, à la production des acides diméthyl- et diéthylamidobenzoylbenzoïques tétrachlorés.

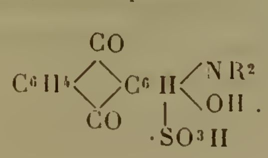
Ces acides ont été caractérisés par leurs éthers méthyliques, leurs sels et par un certain nombre de dérivés nitrés et sulfonés.

Les Auteurs ont, en outre, montré que tous ces acides constituent des matières premières précieuses pour la préparation des dialcoylamidoanthraquinones 1.3.

En effet, traitées par les réducteurs, ils fournissent des acides dialcoylamidobenzylbenzoïques qui, avec l'acide sulfurique, subissent avec la plus grande facilité la condensation anthranolique, en donnant des dialcoylamidoanthranols transformables, par les oxydants, en *dialcoylamidoanthraquinones* inconnues jusqu'alors :



Les acides dialcoylamidobenzoylbenzoïques métahydroxylés mis au jour ailleurs, au cours du travail des Auteurs, leur donna, par le même processus, des dialcoylamidooxyanthraquinones sulfonées qui sont de véritables matières colorantes :



MM. Haller et Guyot ont, de plus, fait voir que ces mêmes acides dialcoylamidobenzoylbenzoïques peuvent fixer, sous l'influence des déshydratants, une nouvelle molécule d'une amine aromatique tertiaire et donner, avec un rendement rigoureusement quantitatif, des tétraalcoyldiamidodiphénylphtalides tels que les diméthyldiéthyl-, nitrodiméthylaniline, amidodiméthylaniline, acétylamidodiméthylaniline, phtaléines dont seule la première avait été préparée par O. Fischer, mais suivant une autre réaction. Selon MM. Haller et Umbgrove, cette réaction fait défaut chez les acides dialcoylamidobenzoylbenzoïques tétrachlorés qui se refusent à se combiner aux amines tertiaires pour donner des phtaléines.

9. *Sur de nouveaux dérivés obtenus en partant de l'acide benzoylbenzoïque;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

C R, t. 119, 9 juil. 1894, p. 139-142.

10. *Sur les acides diméthyl- et diéthylamidobenzoylbenzoïques et sur la diméthylanilinephtaléine;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

C R, t. 119, 16 juil. 1894, p. 205-207.

11. *Sur les acides dialcoylamido-ortho-benzoylbenzoïques et leurs dérivés;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

B S C, 3e s., t. 25, 11 janv. 1901, p. 165-174.

12. *Sur un acide sulfoné de l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

B S C, 3e s., t. 17, 7 juin 1897, p. 582.

13. *Sur les acides diméthylamido-diéthylamido-ortho-benzoyl- et orthobenzylbenzoïques et quelques-uns de leurs dérivés;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

C R, t. 126, 2 mai 1898, p. 1248-1251. — B S C, 3e s., t. 19, 22 juin 1898, p. 596-598; — t. 21, 15 mars 1899, p. 324.

14. *Sur la préparation et les propriétés des dialcoylamido-anthraquinones-3;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

C R, t. 126, 31 mai 1898, p. 1544-1546. — *Voir* n° **11**.

15. *Sur les acides éthylbenzylamidobenzoyl- et éthylbenzylamidobenzylbenzoïques et l'éthylbenzylamidoanthraquinone;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

B S C, 3e s., t. 21, 31 mai 1899, p. 565. — *Voir* n° **11**.

16. *Sur les acides dialcoylbenzoylbenzoïques et dialcoylbenzylbenzoïques tétrachlorés;* par MM. A. HALLER et H. UMBGROVE.

Ou : *Sur les acides diméthyl- et diéthylamidobenzoïques et leurs dérivés;* par MM. A. HALLER et H. UMBGROVE.

C R, t. 129, 10 juil. 1899, p. 90-92.

B S C, 3e s., t. 25, 10 mai 1901, p. 598-603.

17. *Sur les acides dialcoylamidobenzoïques, dérivés des acides benzoylés;* par MM. A. HALLER et A. GUYOT.

B S C, 3e s., t. 25, 25 janv. 1901, p. 200-205.

18. *Préparation et propriétés des dialcoylamido-anthraquinones;* par MM. A. HALLER et A. GUYOT.

B S C, 3e s., t. 25, 25 janv. 1901, p. 205-213.

19. *Recherches sur la tautomérie de l'acide benzoylbenzoïque;* par MM. A. HALLER et A. GUYOT.

C R, t. 129, 26 déc. 1899, p. 1213-1216. — B S C, 3e s., t. 25, 14 déc. 1900, p. 49-56 (1).

(1) Dans le titre du Mémoire, au lieu de *acide benzoylbenzoïque* il y a *acide o-benzoylbenzoïque*.

20. *Sur l'acide diméthylamidométaoxybenzoylbenzoïque tétrachloré.*

A F A S, 29e Ses., Paris, 1re P., 6 août 1900, p. 158.

21. *Sur de nouveaux dérivés de l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque;* par MM. A. HALLER et A. GUYOT.

B S C, 3e s., t. 15, 15 avr. 1896, p. 551-552. — C R, t. 132, 25 mars 1901, p. 746-750; — B S C, 3e s., t. 25, mars 1901, p. 511-516.

22. *Sur de nouveaux dérivés des acides dialcoylamidobenzoylbenzoïques et dialcoylamido-m-oxybenzoylbenzoïques. Anthraquinones dialcoylamidées et oxyanthraquinones dialcoylamidées correspondantes;* par MM. A. HALLER et H. UMBGROVE.

B S C, 3e s., t. 25, 12 juil. 1901, p. 745-749.

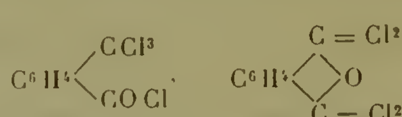
3°. Anthrones substituées. Vert phtalique.

Suivant MM. Haller et Guyot, le point de départ de leurs recherches sur les anthrones a été le vert phtalique qui, selon O. Fischer, prend naissance en très petites quantités seulement dans l'action du dichlorure de phtalyle sur la diméthylaniline. Dans cette réaction, il se forme principalement de la diméthylaniline-phtaléine. Intrigués sur ces mauvais rendements, les Auteurs ont commencé par faire agir le même chlorure de phtalyle sur la benzine pure, en présence du chlorure d'aluminium et ont constaté qu'indépendamment du diphénylphtalide qui est le produit principal, il se forme, en outre, un produit secondaire, de poids moléculaire élevé répondant à la formule $C^{26}H^{18}O$.

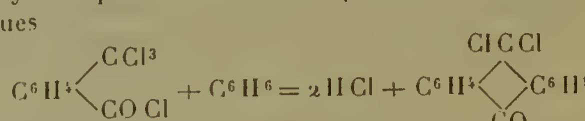
La constance du rendement en produit $C^{26}H^{18}O$, pour un même échantillon de dichlorure mis en œuvre, et la variation de ce rendement, lorsqu'on emploie des échantillons de dichlorures différents, ont conduit MM. Haller et Guyot à attribuer la formation de ce composé à la présence d'une impureté dans le dichlorure, impureté qui n'était autre que le tétrachlorure de phtalyle. Le point d'ébullition de ce dérivé est, en effet, très rapproché de celui du dichlorure.

En faisant agir ce tétrachlorure sur la benzine, en présence de chlorure d'aluminium, les Auteurs ont, en effet, observé la formation du composé $C^{26}H^{18}O$ avec un rendement de 40 pour 100. Mais, dans le cours de leur étude, ils ont constaté que la condensation s'effectue en plusieurs phases : si l'on arrête l'opération longtemps avant d'avoir épuisé l'action du chlorure d'aluminium sur le mélange, le produit principal de la réaction est constitué par de l'anthraquinone, une condensation plus avancée donne le phényloxanthranol, et le composé $C^{26}H^{18}O$ n'apparaît qu'en dernier lieu, lorsque la quantité de chlorure d'aluminium est suffisante pour produire une réaction complète.

De la nature des composés intermédiaires formés dans cette réaction, les Auteurs ont conclu à la dissymétrie du tétrachlorure de phtalyle fondant à 88°, car, des deux formules de constitution proposées pour ce composé :

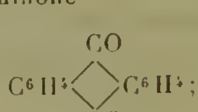


et entre lesquelles aucune réaction n'avait jusqu'ici permis de décider, la formule dissymétrique seule rend compte de la formation de ces dérivés anthracéniques

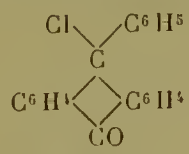


qui donne :

1° Avec de l'eau, de l'anthraquinone



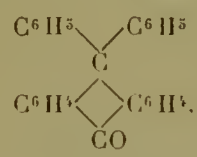
2° Avec une nouvelle molécule de benzine



que l'eau transforme en phénylOxanthranol, mais qui, en présence de benzène, donne finalement le composé $C^{26}H^{18}O$.

Ces équations montrent que les vrais intermédiaires, dans la préparation de la diphénylanthrone, sont les chlorures d'anthraquinone et de phényloxanthranol, l'anthraquinone et le phényloxanthranol n'étant que des produits de décomposition par l'eau de ces chlorures.

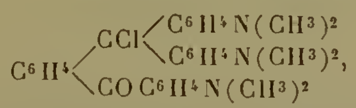
La synthèse de la diphénylanthrone au moyen du benzène et ces deux chlorures, dont le premier seul était connu, et dont le second a été préparé en traitant le diphénylpthalide par le perchlorure de phosphore, a en tout point justifié les prévisions des Auteurs. Le produit $C^{26}H^{18}O$ a donc bien la formule de constitution



Le *vert phtalique* se formant dans les mêmes conditions que la diphénylanthrone, il était également à supposer que sa production est due à la présence de petites quantités de tétrachlorure de phtalyle dans le dichlorure. Et, de fait, en condensant la diméthylaniline avec du tétrachlorure de phtalyle, MM. Haller et Guyot ont obtenu une matière colorante bien cristallisée, présentant les caractères du vert de M. O. Fischer.

En raisonnant par analogie, ce vert devait avoir la constitution d'une *hexaméthyltriamidodiphénylanthrone;* mais l'analyse de ses sels, en particulier de son azotate, de son chlorhydrate et de son chloroplatinate, a conduit les Auteurs à assigner à la base libre la formule brute : $C^{32}H^{35}N^3O^2$ et non $C^{32}H^{33}N^3O$, comme l'exigerait la formule de l'hexaméthyltriamidodiphénylanthrone.

Le vert phtalique présentant des analogies évidentes avec les colorants de la série du vert malachite, MM. Haller et Guyot ont été conduits à lui attribuer la constitution suivante, proposée par M. Rosenstiehl :



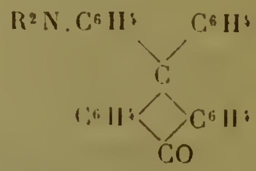
constitution qui en fait un dérivé du vert malachite substitué en ortho par le groupement

$$CO\,C^6H^4N(CH^3)^2.$$

La base se combine, en effet, à une molécule d'hydroxylamine pour donner une oxime.

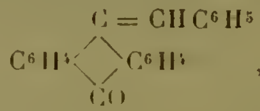
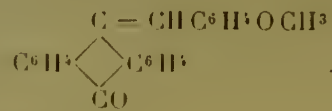
En faisant agir du chlorure d'aluminium sur une solution sulfocarbonique de *dichloroanthraquinone* et de diméthylaniline ou de diéthylaniline, les

Auteurs ont réussi à préparer deux autres anthrones les *tétraméthyl-* et *tétraéthyldiamidodiphénylanthrones*, composés jaunes, dont les sels sont incolores,



La présence dans les eaux mères de *dialcoylamidophényloxanthranol* a semblé aux Auteurs qu'ici encore la réaction finale se fait en deux étapes successives.

MM. Haller et Padova ont enfin montré qu'en solution dans la pyridine, l'*anthranol* pouvait réagir sous sa forme tautomère d'*anthrone* en se combinant aux aldéhydes benzoïque, anisique, *m*-nitrobenzoïque pour donner naissance à des benzylidène, *m*-nitrobenzylidène et anisylidène-anthrones

 ,  .

composés cristallisés de couleur jaune.

23. *Sur la diphénylanthrone;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

Ou : *Synthèses au moyen du tétrachlorure d'orthophtalyle fondant à 88°. Préparation de la diphénylanthrone;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

C R, t. 121, 8 juil. 1895, p. 102-106.

B S C, 3e s., t. 17, 23 juil. 1897, p. 873-879.

24. *Sur le vert phtalique; préparation et constitution;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

B S C, 3e s., t. 15, 22 juil. 1896, p. 988-989. — C R, t. 125, 26 juil. 1897, p. 221-223.

25. *Sur le vert phtalique. Constitution;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

C R, t. 125, 27 déc. 1897, p. 1153-1156. — R M C, t. 2, 1er janv. 1898, p. 1-4. — Paris, M., 1898, in-16, 15 p. — B S I M, t. 72, juil. 1902, p. 268-273.

26. *Préparation et propriétés de deux tétraalcoyldiamidodiphénylanthrones;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

C R, t. 136, 2 mars 1903, p. 535-537. — B S C, 3e s., t. 29, 24 avr. 1903, p. 459-462.

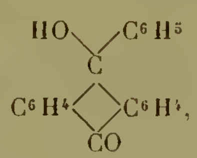
27. *Sur des dérivés benzylidéniques de l'anthrone ou anthranol;* par MM. A. Haller et Padova.

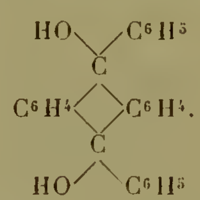
C R, t. 141, 27 nov. 1905, p. 857-861.

4° Synthèses dans la série anthracénique.

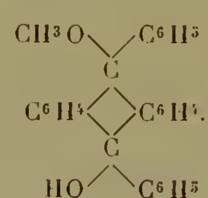
Les études précédentes dans la série anthracénique n'ayant pour ainsi dire jamais abouti à des dérivés, en γ, symétriques, MM. Haller et Guyot, après plusieurs tentatives infructueuses pour arriver au résultat cherché, ont appliqué à la préparation de ces composés les procédés de synthèse si élégants découverts par M. Grignard.

C'est ainsi qu'en faisant agir du bromure de phénylmagnésium sur l'anthraquinone, ils ont préparé d'abord le *phényloxanthranol* déjà connu, puis le *dihydrure d'anthracène-γ-dihydroxylé-γ-diphénylé symétrique* :

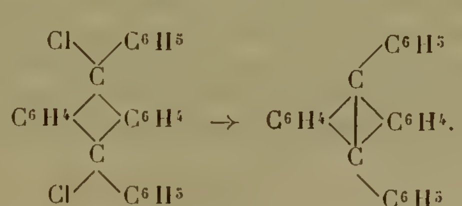




Ils ont montré qu'on peut obtenir le second de ces dérivés en partant du premier, ou mieux de son éther méthylique. On obtient alors



Ce composé, comme le *diol* lui-même, donne, avec l'acide HCl, un dichlorure symétrique qui est tout à la fois un agent chlorurant et un agent oxydant, en passant lui-même à l'état de diphénylanthracène



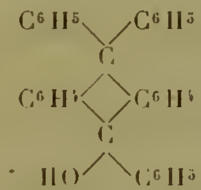
Ce carbure s'obtient d'ailleurs beaucoup plus facilement, quand on traite une solution acétique et bouillante du diol par le zinc en poudre ou par l'iodure de potassium.

Ses solutions dans la plupart des solvants organiques possèdent une fluorescence bleu violacé de toute beauté.

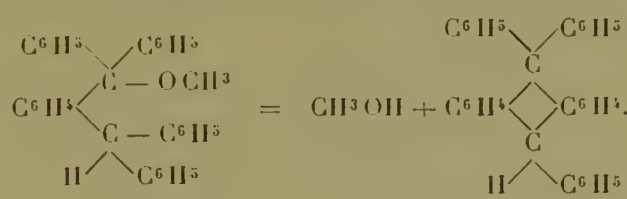
Réduit par l'amalgame de sodium, ce corps est transformé en *dihydrure d'anthracène diphénylé symétrique*.

E. L. — Albin Haller.

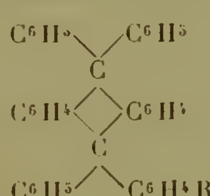
Continuant leur étude sur les dérivés substitués, MM. Haller et Guyot ont préparé le dihydrure d'anthracène γ-hydroxylé-γ-triphénylé



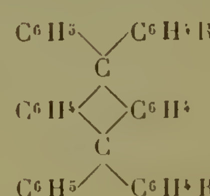
en faisant agir le même bromure de phénylmagnésium sur leur diphénylanthrone. Le carbinol obtenu a fourni ensuite par réduction le carbure cherché, le *dihydrure d'anthracène γ-triphénylé*. Ce même composé a été préparé en partant du triphényl-*o*-carbonate de méthyle sur lequel on a fait agir le bromure de phénylmagnésium, puis l'acide sulfurique pour provoquer la condensation interne du carbinol formé :



MM. Haller et Guyot ont poussé plus loin leurs substitutions jusqu'à obtenir des corps de la forme



et

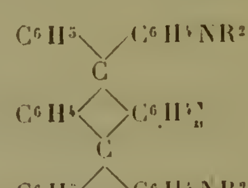


où

$$R = OH,\ OC^2H^5,\ NH^2,\ N(CH^3)^2,\ N(C^2H^5).$$

Ils se sont adressés, à cet effet, au dihydrure d'anthracène γ-hydroxylé-γ-triphénylé ainsi qu'au dihydrure d'anthracène γ-dihydroxylé-γ-diphényle qu'ils ont condensés avec les phénols, les anilines et dialcoylanilines.

Au cours de ces recherches, ils ont trouvé que les *dihydrures d'anthracène γ-tétraphénylé tétraalcoyldiamidé symétriques*



se présentaient sous deux formes isomériques.

Avec M. Comtesse, M. Haller a appliqué les mêmes réactions en substituant

au bromure de phénylmagnésium les bromures d'ortho- et de paraanisylmagnésium et en étendant ces synthèses à la β-méthylanthraquinone.

28. *Action de l'acide chlorochromique sur l'anthracène.*

C R, t. 84, 19 mars, 9 avr. 1877, p. 558-559, 703.

29. *Action du bromure de phénylmagnésium sur l'anthraquinone. Dihydrure d'anthracène γ-dihydroxylé-γ-diphénylé symétrique;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

C R, t. 138, 8 fév. 1904, p. 327-329. — B S C, 3e s., t. 31, 26 fév., 4 mai 1904, p. 275, 711-712.

30. *Sur le γ-diphénylanthracène et le dihydrure de γ-diphénylanthracène symétriques;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

C R, t. 138, 24 mai 1904, p. 1251-1254.

31 à **33.** *Synthèses dans la série anthracénique;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

B S C, 3e s., t. 31, 10 juin 1904, p. 795-802.
B S C, 3e s., t. 31, 22 juil. 1904, p. 979-985.
B S C, 3e s., t. 33, 10 mars 1905, p. 375-382.

34. *Synthèses dans la série de l'anthracène.* II. *Dihydrure d'anthracène γ-triphénylé et dérivés;* par MM. A. Haller et Guyot.

C R, t. 139, 4 juil. 1904, p. 9-13. — B S C, 3e s., t. 31, 11 juil. 1904, p. 956-957. — *Voir* n° **32**.

35. *Synthèse dans la série anthracénique.* III. *Dihydrure d'anthracène tétraphénylé et ses dérivés;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

C R, t. 140, 30 janv. 1905, p. 283-287, 400. — *Voir* n° **33**.

36. *Synthèses dans la série anthracénique.* IV. *Dérivés diamidés tétraalcoylés symétriques du dihydrure d'anthracène γ-tétraphénylé;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

C R, t. 140, 6 fév. 1905, p. 343-345. — *Voir* n° **33**.

37. *Action des bromures d'ortho- et de para-anisylmagnésiums sur l'anthraquinone et la β-méthylanthraquinone;* par MM. A. Haller et A. Comtesse.

C R, t. 150, 23 mai 1910, p. 1290-1295.

4.

Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Alcoylation des cétones cycliques, aliphatiques et mixtes, etc.

1° Cétones cycliques et homologues.

Frappé de l'inconvénient que présente, pour la préparation des dérivés sodés des cétones cycliques, l'emploi du sodium, qui agit comme hydrogénant et substituant pour donner un mélange de cétone sodée et d'alcool sodé correspondant, M. HALLER eut l'idée de substituer au métal alcalin l'amidure de sodium. Celui-ci, en réagissant sur la cétone, fournit le dérivé *sodé pur* avec dégagement d'ammoniaque :

$$R\left\langle\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CO \end{matrix}\right. + NH^2Na = R\left\langle\begin{matrix} CHNa \\ | \\ CO \end{matrix}\right. + NH^3.$$

Ce dérivé sodé, soumis ensuite à l'action des aldéhydes aromatiques, des chlorures acides ou des iodures alcooliques, fournit des produits de substitution des cétones, non souillés de dérivés des alcools correspondant à ces cétones.

Les cétones mises à l'étude sont (outre le camphre dont il a déjà été question) la menthone, la thuyone, l'isothuyone, l'α. la β et la γ-méthylcyclohexanones, la cyclohexanone.

Suivant la cétone et l'iodure alcoolique employés, on obtient des dérivés monoalcoylés ou un mélange de dérivés mono- bi- tri- ou tétrasubstitués.

Avec la *cyclohexanone* il se forme toujours, indépendamment *de notables quantités de produits de condensation de la cétone sur elle-même*, un mélange de dérivés mono- bi- tri- ou tétrasubstitués, quand les iodures employés sont les iodures de méthyle et d'allyle, les termes ultimes de l'alcoylation étant les cyclohexanones tétraalcoylées où $R = CH^3$, C^3H^5 :

$$CH^2\left\langle\begin{matrix} CH^2 - CR^2 \\ CH^2 - CR^2 \end{matrix}\right\rangle CO.$$

Essaie-t-on d'alcoyler la cétone avec les homologues supérieures de l'iodure de méthyle. par exemple avec l'iodure d'éthyle, on n'obtient que des rendements dérisoires, et presque toute la cyclohexanone se condense.

Toutes ces cyclohexanones substituées fournissent par réduction les cyclohexanols correspondants.

Avec la *méthycyclohexanone*-α, on réussit, non seulement à remplacer successivement les trois atomes d'hydrogène des complexes

$$-\overset{|}{C}H^2 - CO - \overset{|}{C}H\diagup^{CH^3}$$

par du méthyle pour arriver finalement à la même tétraméthylcyclohexanone que celle qui dérive de la cyclohexanone, mais encore par de l'éthyle, de sorte que M. HALLER a pu réaliser avec cette α-méthylcyclohexanone la préparation des α-méthyl-, monoéthyl-, diéthyl-, triéthylhexanones et, par réduction, les alcools correspondants.

Au cours de la préparation de ces dérivés, il se forme encore des produits de condensation de la cétone sur elle-même, mais dans des proportions beaucoup moindres.

Avec la β-méthylcyclohexanone, M. Haller a réussi à remplacer un atome d'hydrogène par les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isobutyle et allyle pour obtenir des cyclohexanones bisubstituées qui constituent des homologues inférieurs de la menthone. En substituant, à l'iodure de propyle, son isomère l'iodure d'isopropyle, il a même reproduit, avec M. Martine, la menthone qui, par réduction, lui a fourni un menthol identique au *menthol naturel*.

De même que le camphre, toutes ces cyclohexanones, dont la formule générale est la suivante :

$$R - CH\left\langle \begin{matrix} CH^2 - CH^2 \\ CO - CH^2 \end{matrix} \right\rangle CH - CH^3,$$

sont susceptibles de se condenser avec les aldéhydes aromatiques, quand on ajoute ces dernières à leurs dérivés sodés, pour donner naissance aux composés

$$RCH\left\langle \begin{matrix} CH^2 - CH \\ CO - C \\ \quad\quad \| \\ \quad\quad CHR \end{matrix} \right\rangle CHCH^3,$$

lesquels fournissent, par oxydation, des acides α, α′-dialcoyladipiques. En oxydant la benzylidènementhone, M. Martine a obtenu de la sorte de l'acide α-méthyle-α′-isopropyladipique

$$CO^2H\,\overset{CH^3}{CH} - CH^2CH\,\overset{CH\left\langle \begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix}\right.}{CH} - COOH.$$

D'autre part, toutes, y compris la menthone naturelle renfermant le complexe

$$R - \overset{|}{CH} - CO - \overset{|}{CH^2},$$

c'est-à-dire trois atomes d'hydrogène fixés sur les deux atomes de carbone voisins du groupement fonctionnel CO, sont susceptibles d'échanger ces atomes d'hydrogène contre le sodium de l'amidure et ensuite contre certains radicaux. Avec la β-méthylcyclohexanone M. Haller a pu préparer ainsi les pentaméthyl-, β-méthyltétraéthyle et β-méthyltétraallylcyclohexanones.

La menthone elle-même a pu être transformée en diméthylmenthone

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!\!>CHCH\left\langle \begin{matrix} CH^2 - CH^2 \\ CO - C(CH^3)^2 \end{matrix} \right\rangle CHCH^3$$

seulement, la méthylation n'ayant pu être poussée plus loin ; mais, avec l'iodure d'allyle, on a réussi à remplacer les trois atomes d'hydrogène du complexe

$$HC - CO - CH^2$$

par trois radicaux allylés et à obtenir la triallylmenthone. Au cours des traitements de la β-méthylcyclohexanone par l'amidure de sodium et les iodures

alcooliques, M. Haller a constaté qu'il se formait également des produits de condensation de la cétone sur elle-même.

Avec *la γ-méthylcyclohexanone*, amidure de sodium et iodures alcooliques, les produits de condensation, tout en étant inférieurs en quantité à ceux qui se forment avec la cyclohexanone non substituée, sont cependant supérieurs à ceux qu'on observe avec ses isomères α et β.

En méthylant le dérivé sodé de cette cétone, M. Haller a obtenu successivement les γ-méthyl-α-méthyl-, γ-méthyl-αα'-diméthyl-, γ-méthyl-ααα'-triméthyl et γ-méthyl αα, α'α'-tétraméthylcyclohexanones, cette dernière étant isomérique avec le dérivé pentaméthylé de la β-méthylcyclohexanone.

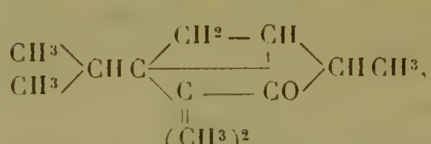
Cette même cyclohexanone se prête également à la préparation de dérivés mono- bi- tri- et tétréthylés, ce dernier étant isomère avec un composé obtenu en partant de la cyclohexanone β-méthylée. En résumé, on a les deux séries de composés suivants :

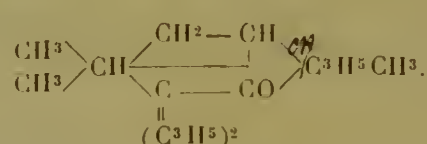


Quand R = CH^3, on se trouve en présence de deux pentaméthylcyclohexanones.

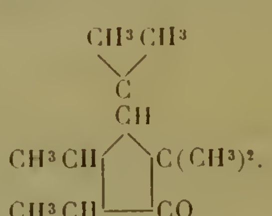
Quand R = C^2H^5, on a deux méthyltétréthylcyclohexanones.

Avec la thuyone, M. Haller a réussi à préparer des monoalcoylthuyones ainsi que de la diméthyle et de la triallylthuyone :





Quant à l'isothuyone, elle a fourni à l'Auteur le dérivé diméthylé



M. Haller résume l'ensemble de ces recherches de la façon suivante :

1° Dans les cyclohexanones, déjà substituées ou non, on peut, par l'intermédiaire de l'amidure de sodium, remplacer *tous les atomes d'hydrogène unis aux deux atomes de carbone voisins du groupement cétonique*-CO *par des radicaux hydrocarbonés*, notamment par du méthyle et de l'allyle.

2° Cette substitution est toujours accompagnée, toute condition égale d'ailleurs, de produits de condensation des cyclanones sur elles-mêmes, produits qui, lors des méthylations, atteignent environ 28 pour 100 avec la cyclohexanone, et dont la proportion diminue progressivement avec les γ (18 pour 100), β (17 pour 100) et α (2 pour 100) cyclohexanones.

Dans la préparation des dérivés éthylés, ces proportions atteignent respectivement 73, 50, 29 et 6 pour 100. Avec la menthone, on ne constate aucun produit de condensation.

Alcoylation des cyclopentanones et rupture de la chaine cyclique des dérivés tetraalcoylés. C. R. t. 158, 2 Février 1914 p. 298-304 par MM. A. Haller et R. Cornubert

Dérivés de la β méthylcyclopentanone (Synthèses au moyen de l'amidure de sodium) par MM. A. Haller et R. Cornubert C. R. t 158, 8 Juin 1914 p. 1616-1623. B. S. Ch. F. 4e série t 17 p 79

Synthèses au moyen de l'amidure de sodium.

Sur des alcoylcyclopentanones obtenues par hydrogénation de dérivés non saturés suivie ou non d'alcoylation. (avec M. Cornubert) C. R. t 158 p. 15 Juin 1914 - p. 1739 à 1743. B. S. Ch. F. 4e série t 17 p 183

Sur la constitution de la diméthylcyclohexanone obtenue par méthylation de l'2 méthylcyclohexanone C. R. t. 170 p. 700 (1920) avec R. Cornubert

Constitution de l'éthylméthylcyclohexanone preparée par éthylation de l'2 méthylcyclohexanone C. R. t. 170. p. 973 (1920) avec Cornubert.

Étude de deux diméthylpentanones symétrique et dissymétrique A. Haller et Cornubert. C. R. t 179 (1924) p. 315

Préparation des monoalcoylpulégones - A. Haller et Mme Ramart C. R. t 179 (1924) p. 120

3° De tous les radicaux hydrocarbonés, le radical *allyle* se substitue le plus facilement.

4° Les tétra- et penta-alcoylcyclohexanones, renfermant le complexe

$$\overset{|}{C}R^2 - CO\overset{|}{C}R^2,$$

ne se combinent plus avec l'hydroxylamine ni avec la semicarbazide, et, au sein de l'éther, de la benzine et du toluène, elles résistent à l'action de l'amidure de sodium. Au sein du xylène, il semble toutefois qu'il y ait rupture du noyau avec formation de dérivés basiques très complexes.

Avec M. March, M. Haller a cherché à appliquer, à la β-méthylcyclohexanone, la méthode d'alcoylation qui lui avait fourni, avec le camphre, des alcoylcamphres et camphols. En chauffant à 215°-220°, en autoclave, de la β-méthylclyclohexanone avec des propylate, isobutylate, amylate et benzylate de sodium, les Auteurs ont réussi à préparer, indépendamment d'une certaine quantité de méthylcyclohexanol et de produits de condensation, non des propyl-, isobutyl-, amyl-, benzyl- et dibenzyl-hexanones β-méthylées, mais les alcools correspondants qui ont été identifiés avec ceux que M. Haller a obtenu par réduction des cyclohexanones substituées respectives.

Dans ce même travail, il a été montré que le β-méthylcyclohexanol sodé chauffé avec de l'aldéhyde benzoïque donne également naissance à du β-méthylbenzylcyclohexanol, alors que le bornéol sodé, traité dans les mêmes conditions, fournit surtout du benzylidènecamphre.

MM. Haller et Martine ont effectué un travail, se rattachant à des molécules cycliques qui renferment un noyau de six atomes de carbone et relatif à l'hydrogénation, par la méthode de Sabatier et Senderens, de la pulégone, de la carvone, de la thuyone, du citronnellol et du terpinéol, qu'ils ont respectivement convertis en menthones, menthols (sous trois formes isomériques), dihydrocarvol, thuyol, dihydrocitronnellol et hexahydrocymène.

1. *Sur un nouveau mode de préparation des dérivés alcoylés et alcoylidéniques des cétones cycliques. Application à la préparation des alcoylmenthones.*

C R, t. 138, 9 mai 1904, p. 1139-1142.

2. *Action des aldéhydes aromatiques sur le β-méthylcyclohexanol sodé;* par MM. A. Haller et F. March.

B S C, 3e s., t. 33, 28 juil. 1905, p. 969-974.

3. *Sur les β-méthyl-ε-alcoylcyclohexanones et les alcools correspondants, homologues de la menthone et du menthol.*

B S C, 3e s., t. 31, 8 juil. 1904, p. 899. — C R, t. 140, 16 janv. 1905, p. 127-130.

4. *Sur une synthèse de la menthone et du menthol;* par MM. A. Haller et C. Martine.

B S C, 3e s., t. 31, 8 juil. 1904, p. 900. — C R, t. 140, 16 janv. 1905, p. 130-132.

5. *Sur les thuyones alcoylées et des combinaisons de la thuyone avec des aldéhydes aromatiques.*

C R, t. 140, 19 juin 1905, p. 1626-1631.

6. *Sur une nouvelle méthode de synthèse de dérivés alcoylés de certains alcools cycliques saturés. Préparation d'homologues du menthol;* par MM. A. Haller et F. March.

C R, t. 140, 20 fév. 1905, p. 474-479. — B S C, 3e s., t. 33, 17 mai 1905, p. 695-710.

7. *Étude des 1-méthyl-4-benzylcyclohexanol et 1-méthyl-4-dibenzylcyclohexanol;* par MM. A. Haller et F. March.

C R, t. 140, 6 mars 1905, p. 624-629. — B S C, 3e s., t. 33, 10 mars 1905, p. 355-356.

8. *Sur les menthones et menthols obtenus par la réduction de la pulégone par l'action catalytique du nickel réduit;* par MM. A. Haller et C. Martine.

C R, t. 140, 15 mai 1905, p. 1298-1303.

9. *Tétraalcoylation des cyclohexanone et β-méthylcyclohexanone, et trialcoylation de la menthone.*

C R, t. 156, 21 avr. 1913, p. 1199-1206.

10. *Trialcoylation de l'α ou 1-méthylcyclohexanone.*

C R, t. 157, 21 juil. 1913, p. 179-185.

11. *Alcoylation des β et γ-méthylcyclohexanones par l'intermédiaire de l'amidure de sodium.*

C R, t. 157, 3 nov. 1913, p. 737-743.

12. *Alcoylation de la thuyone et de l'isothuyone par l'intermédiaire de l'amidure de sodium.*

C R, t. 157, 24 nov. 1913, p. 965-968.

2° Cétones aliphatiques et mixtes. Trialcoylacétophénones et hexaalcoylacétones. Acides trialcoylacétiques.

Comme les recherches relatives aux cétones cycliques, celles-ci, effectuées au cours de ces dernières années, ont eu comme point de départ l'emploi de l'amidure de sodium. Elles ont été particulièrement fécondes en résultats

imprévus et ont permis de mettre au jour et d'étudier diverses séries de combinaisons, dont beaucoup étaient inconnues, et dont d'autres étaient presque inaccessibles, à l'époque où ces travaux furent abordés par M. A. Haller et ses collaborateurs.

Alcoylation des cétones mixtes, aromatiques et aliphatiques.

Avec M. Bauer, M. Haller a montré que la méthylation de l'acétophénone peut être poussée jusqu'à la triméthylacétophénone si l'on opère en présence d'amidure de sodium. Il se forme successivement le dérivé monométhylé, diméthylé et triméthylé :

$$C^6H^5CO\,CH^2CH^3, \qquad C^6H^5CO\,CH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}, \qquad C^6H^5CO\,C\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases}$$

La même réaction se produit quand on substitue à l'iodure de méthyle de l'iodure d'éthyle, le terme ultime de l'éthylation étant de la *triéthylacétophénone*.

C'est à l'iodure d'éthyle que s'arrête, selon MM. Haller et Bauer, la faculté de l'acétophénone, sodée par l'amidure, d'échanger son hydrogène du groupe CH^3 contre des radicaux aliphatiques. Ces chimistes ont, en effet, montré qu'en employant, dans les mêmes conditions expérimentales, de l'iodure de propyle, on n'obtient que de petites quantités de propylacétophénone et qu'avec de l'iodure d'isobutyle, il n'y avait plus aucune substitution, la majeure partie, sinon la totalité de l'acétophénone, se combinant à elle-même pour donner naissance à de l'hypnone, à des produits cristallins fondant respectivement à 135° et à 175° et enfin à des résines. Mais cet insuccès dans la production des trialcoylacétophénones à poids moléculaire élevé, en partant de l'acétophénone, n'a pas empêché les Auteurs d'en préparer un grand nombre. Il suffit, à cet effet, de s'adresser à des homologues supérieurs de l'acétophénone, comme les éthyl-, propyl-, isopropyl-, butyl-, isobutyl-, etc., phénylcétones qui, toutes, se prêtent aux mêmes substitutions que l'acétophénone elle-même, quand on fait réagir sur leurs dérivés sodés des iodures alcooliques, saturés ou non saturés, quel que soit leur poids moléculaire.

On peut même remplacer ces derniers par des chlorures ou bromures de benzyle, d'anisyle, de xylyles; la double décomposition a toujours lieu, de telle sorte qu'on peut affirmer que la préparation de toutes les *trialcoylacétophénones*, de la formule générale

$$C^6H^5CO - C\begin{cases}R\\R_1,\\R_2\end{cases}$$

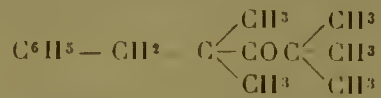
R, R_1, R_2 étant, soit des radicaux aliphatiques, soit des radicaux du groupe benzyle, est réalisable.

M. Haller a, de plus, montré que les cétones plus complexes que l'acétophénone et ses homologues, comme la *phényl*-1-*pentanone*-3

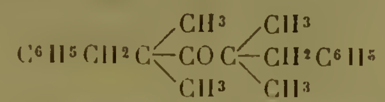
$$C^6H^5CH^2CH^2CO\,CH^2CH^3$$

et la *diphényl*-1.5-*pentanone*-3 ou dibenzylacétone, peuvent également

échanger les 4 atomes d'hydrogène du complexe $CH^2 - CO - CH^2$ contre des radicaux méthyle pour fournir les dérivés tétraalcoylés suivants :



1-phényl-2.2.4.4-tétraméthyl-pentanone 3.

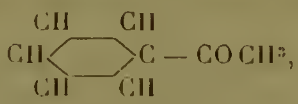


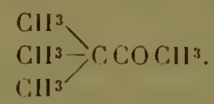
1.5-diphényl.2.2.3.3-tétraméthyl-pentanone-3.

Alcoylation des cétones aliphatiques.

Les cétones aliphatiques se prêtent aux mêmes alcoylations que les cétones cycliques et les cétones mixtes, quand on les traite par de l'amidure de sodium et des iodures alcooliques.

MM. HALLER et Bauer se sont d'abord adressés à la pinacoline qui, par la nature quaternaire d'un de ses atomes de carbone directement fixé sur le groupement fonctionnel cétonique, présente quelque analogie avec l'acétophénone :





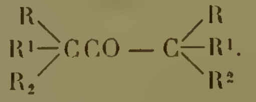
L'alcoylation de cette molécule s'effectue comme celle de l'acétophénone et de ses homologues. On sode la pinacoline au sein de l'éther au moyen de l'amidure et l'on fait réagir les iodures alcooliques. La substitution est progressive et, pour obtenir le produit ultime de l'alcoylation, on est obligé d'opérer au sein du benzène. Nombreux sont les corps dont la synthèse a été réalisée à partir de la pinacoline; tels sont les composés

$$(CH^3)^3CCOCH^2R, \quad (CH^3)^3CCOCHRR_1, \quad (CH^3)^3 - CCOCRR_1R_2,$$

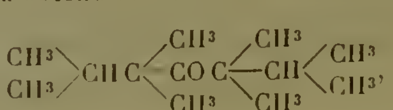
où R, R_1, R_2 peuvent être des radicaux saturés ou non saturés. Ces derniers sont des hexalcoylacétones qui étaient inconnues avant les travaux des Auteurs et dont la plus simple est l'hexaméthylacétone

$$(CH^3)^3 - CCOC(CH^3)^3.$$

Un grand nombre d'autres cétones arborescentes ont été préparées en se servant, comme matières premières, non pas de l'acétone ordinaire qui se condense en isophorone sous l'influence de l'amidure de sodium, mais de ses homologues, la diéthylcétone, la diisopropylacétone, l'isovalérone. Toutes ces molécules ont pu être méthylées, éthylées, allylées pour fournir finalement des combinaisons répondant à la formule générale des hexalcoylacétones



Avec l'isovalérone, on a obtenu la molécule très arborescente symétrique



la 2.3.3.5.5.6-hexaméthylheptanone-4.

Les propriétés générales de ces cétones sont les suivantes : toutes fournissent par hydrogénation les alcools secondaires correspondants.

Toutes les *trialcoylacétophénones* sont susceptibles de se combiner à l'hydroxylamine.

Il n'en est pas de même des *hexaalcoylacétones* qui ne réagissent ni avec l'hydroxylamine, ni avec la semicarbazide. Vis-à-vis de ces réactifs, elles se comportent comme les tétraalcoylcyclohexanones qui renferment le complexe $R^2\overset{|}{C}CO\overset{|}{C}R^2$. Mais la réaction de beaucoup la plus intéressante est celle que subissent les *trialcoylacétophénones*, les *trialcoylpinacolines* et quelques autres hexaalcoylacétones quand on les chauffe, au sein du benzène, du toluène et du xylène avec de l'amidure de sodium. Les premières se dédoublent, dans ces conditions, suivant l'équation

$$C^6H^5COCR^3 + H^2NNa = C^6H^6 + R^3CCONHNa,$$

en benzine et *trialcoylacétamides sodées* qu'une ébullition prolongée avec la soude transforme en *acides trialcoylacétiques*, homologues supérieurs de l'acide pivalique. *C'est là un mode général de préparation de ces acides.*

Parmi les hexaalcoylacétones étudiées par MM. Haller et Bauer, les trialcoylpinacolines : *pivalone*, *triéthylpinacoline*, éthyldiméthylpinacoline, et la tétraméthyldiéthylacétone symétrique, etc., subissent le dédoublement avec l'amidure en donnant, quand elles ne sont pas symétriques, deux amides trialcoylacétiques et deux carbures. Exemples :

$$(CH^3)^3CCOC\begin{cases}C^2H^5\\(CH^3)^2\end{cases} + NH^2Na = (CH^3)^3CCONH^2Na + (CH^3)^2-CHC^2H^5,$$

$$(CH^3)^3-CCOC\begin{cases}C^2H^5\\(CH^3)^2\end{cases} + NH^2Na = \begin{matrix}(CH^3)^2\\C^2H^5\end{matrix}\Big\rangle CCONHNa + (CH^3)^3CH.$$

D'autres de ces acétones hexasubstituées, comme l'hexaéthylacétone, étudiée dans le laboratoire de M. Haller par M. Zerner, et la tétraméthylisovalérone, résistent à l'action dédoublante de l'amidure de sodium.

Celles de ces cétones qui se scindent sous l'influence de l'amidure peuvent se rapprocher des benzophénone, phényltolylcétone, phénylanisylcétone dont le dédoublement est également réalisé avec l'amidure, en donnant, pour les deux dernières cétones, un mélange de benzamide et respectivement de toluylamide et d'anisamide.

Trialcoylacétophénones non saturées.

Celles qui ont été préparées par MM. Haller et Bauer, en utilisant toujours les mêmes méthodes, méritent une mention particulière, en raison de la réaction inattendue à laquelle ces cétones donnent lieu avec l'amidure de sodium.

Quand on chauffe, en milieu benzénique, avec l'amidure, les composés ci-après :

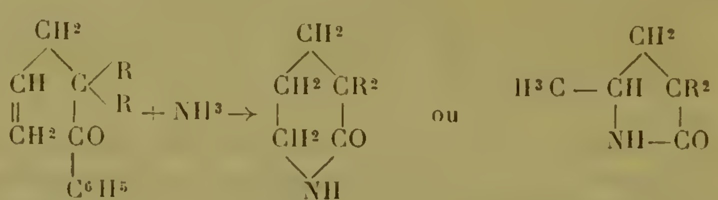
Allyldiméthylacétophénone $C^6H^5COC\begin{cases}CH^2-CH=CH^2\\CH^3\\CH^3\end{cases}$,

Allyldiéthylacétophénone $C^6H^5CO\,C\begin{cases}CH^2-CH=CH^2\\ C^2H^5\\ C^2H^5\end{cases}$,

Allylméthylacétophénone $C^6H^5CO\,C\begin{cases}CH^2-CH=CH^2\\ C^2H^5\\ CH^3\end{cases}$,

Diallylméthylacétophénone $C^6H^5CO\,C\begin{cases}CH^2.CH=CH^2\\ CH^2CH=CH^2\\ CH^3\end{cases}$.

il se produit bien une rupture des molécules avec départ de benzène, mais l'azote, au lieu de se fixer sur le groupement cétonique pour donner une amide trialcoylacétique, se fixe sur un des chaînons du radical allyle, de sorte qu'on obtient un acide aminé qui, en perdant de l'eau, se transforme en une lactame. Les Auteurs n'ont encore pu s'assurer si les lactames ainsi produites sont des pyrrolidones trialcoylés ou des pipéridones dialcoylées



Pipéridones. Pyrrolidones.

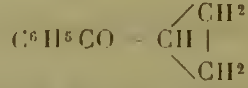
A part celui qui est préparé avec la diallylméthylacétophénone, les composés ainsi obtenus sont parfaitement cristallisés et ne décolorent pas le brome (Expériences inédites).

Alcools β-aryl-αα-diméthylpropyliques $ArCH^2-C\begin{cases}CH^3\\ CH^2OH\\ CH^3\end{cases}$.

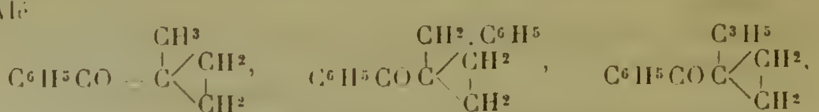
On ne connaissait pas d'alcools de cette constitution. MM. Haller et Bauer ont préparé les dérivés phénylé et tolylé *o-m-p* par réduction des amides des acides benzyl- et xylyldiméthylacétiques, en vue d'une étude de leurs produits de déshydratation, qui donnent lieu à des transpositions moléculaires.

D'autres molécules, susceptibles d'être sodées par l'amidure, ont été mises en expérience pour s'assurer si elles pouvaient donner lieu à des substitutions.

C'est ainsi que MM. Haller et Benoist ont montré que le benzoyltriméthylène



pouvait, par l'intermédiaire du dérivé sodé, échanger son hydrogène contre un radical alcoolique pour donner naissance aux dérivés méthylé, benzylé et allylé



Chauffées avec de l'amidure de sodium, deux de ces cétones se dédoublent, la

– Action de l'amidure de sodium sur les dialcoylallylacétophénones Méthode générale de préparation des trialcoylpyrrolidones par M. M. A. Haller et Éd. Bauer. C. R. t. 158, 20 Avril 1914, p. 1086–1092.

– Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Préparation des cétones allylées dérivées des alcoylacétophénones et de la pinacoline; par M. M. A. Haller et Éd. Bauer. C. R. t. 158, 23 Mars 1914 p. 825–832.

– Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Action des épihalohydrines sur les dialcoylacétophénones. Oxypropylène-diméthylacétophénone et dérivés; par Mme Ramart Lucas et A. Haller. C. R. t. 158, 11 Mai 1914 p. 1302–1306. B. S. C. F 1914 t 17 p. 4

– Sur la diméthylallylacétophénone et les produits d'oxydation par M. M. J. Meyeringh et A. Haller. C. R. t 158, 29 Juin 1914 p. 1957–1961; B. S. Ch. F. 4e série. t 17 p. 182.

– Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Sur l'oxyde de propylène diméthylacétophénone et quelques uns de ses dérivés. Nouvelle méthode de préparation des acides γ. cétoniques par M. A. Haller et Mme Ramart-Lucas. C. R. t. 159 p. 13 Juillet 1914, p. 143–149. B. s. Ch. (4e série) t 17 p. 327

– Synthèses au moyen de l'amidure de sodium – Préparation des γ aminopropyl dialcoylacétophénones et des 2 phényl-3.3. dialcoyl tétrahydropyridine – par M. A. Haller et Mme Ramart Lucas. B. s. Ch. 4e série t 19, 1917 ~~24 Décembre~~ 1916. p. 66.; Ann. Chim. 9e série, t VIII p. 1-21, 191

– Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Préparation de quelques éthers et acides γ. cétoniques. Bull. Soc. chim. t. 10 Mars 1916 p. par M. Haller et Mme Ramart Lucas.

– Action de l'amidure de sodium sur les allyldialcoylacétophénones II. Préparation des diméthyl-3.5-éthyl. 3. et diéthyl 3.3. méthyl. 5. pyrrolidones par M. M. A. Haller et Éd. Bauer. C. R. t 160, 26 Avril 1915 p. 541 Bull. soc. chim. 4e série t 17 p. 399. (399).

35 Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Préparation des amides et des acides trialcoylacétiques ; par MM. A. Haller et Ed. Ba[uer]
Ann. Chim (9e série) t I - Janvier 1914, p. 5-32.

36 Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Préparation des homologues de l'acide β. benzoyl β méthylbutanoïque. p. MM. A Haller et Mme Ramart. Bull. Soc. chim. t XIX (4e série) p. 3, 1916.

37. Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. VIII Alcools diméthylphényléthylique, benzyl. o. m. p. méthoxybenzyl et p. méthoxybenzyldiméthyléthyliques. par MM. A. Haller et Ed. Bauer. Ann. Chimie (9) t IX p. 5 (1918)

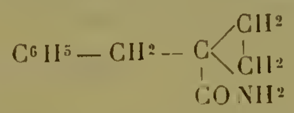
38. Synthèses . . . . . Sur la préparation des α hydrindolones β β dialcoylées ou indanones 1 dialcoylées 2.2. par MM. A. Haller et Ed. Bauer, Ann. Chimie 9e série t XVI, p. 341 (1921

39 Synthèse au moyen de NH^2Na XIII - Mono, di, triallylacétophénones, allylalcoylacétophénones et allylisobutyrones. par MM. A. Haller, Ed. Bauer et Mme Ramart. Ann. Chim (10) t II p. 269 (1924).

40 Bromhydrines et dérivés bibromés obtenus en partant des alcoylallylacétophénones $C^6H^5.CO.CH^{R}-CH^2-CH=CH^2$ et $C^6H^5CO.C^{R}_{R_1}-CH^2-CH=CH^2$. avec Mme Ramart C.R. t.

41. Synthèses au moyen de l'amidure de sodium, Mode de préparation des α alcoylphénylacétates de benzyle et des acides correspondants A. Haller et Mme Ramart. C.R. t 178. 1924. p 1583

première en benzamide et en un gaz qui est sans doute du méthyltriméthylène, la seconde en benzyltriméthylène-acétamide



et benzine, tandis que la troisième cétone reste intacte.

13. *Sur les produits de la réaction de l'amidure de sodium sur les cétones*; par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

C R, t. 147, 9 nov. 1908, p. 824-826.

14. *Action de l'amidure de sodium sur les cétones aromatiques ou mixtes;* par MM. A. Haller, Ed. Bauer et Mlle Lucas.

B S C, 4e s., t. 3, 27 nov. 1908, p. 1155-1156.

15. *Sur l'action dédoublante de l'amidure de sodium sur quelques cétones et aldéhydes aromatiques.*

A C P, 8e s., t. 16, fév. 1909, p. 145-152.

16. *Sur un procédé général de préparation des monoalcoyl-, dialcoyl- et trialcoylacétophénones;* par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

C R, t. 148, 11 janv. 1909, p. 70-74. — *Voir* no 26.

17. *Sur un mode de préparation générale des acides trialcoylacétiques;* par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

C R, t. 148, 18 janv. 1909, p. 127-132. — V S N G, Bd. 1, 6 Sept. 1910, S. 307.

18. *Sur de nouvelles trialcoylacétophénones et sur les acides trialcoylacétiques qui en dérivent;* par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

C R, t. 149, 5 juil. 1909, p. 5-10. — *Voir* no 26.

19. *Action de l'amidure de sodium sur la pinacoline;* par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

B S C, 4e s., t. 5, 23 juil. 1909, p. 845. — *Voir* no 27.

20. *Alcoylation des cétones aliphatiques par l'intermédiaire de l'amidure de sodium;* par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

C R, t. 150, 7 mars 1910, p. 582-589. — *Voir* no 27.

21. *Alcoylation des cétones aliphatiques par l'intermédiaire de l'amidure de sodium. Dédoublement des hexaalcoylacétones*; par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

C R, t. 150, 14 mars 1910, p. 661-667. — *Voir* n° 27.

22. *Sur quelques cétones du type de la benzyldiméthylacétophénone. Acides trialcoylacétiques et alcools trialcoyléthyliques auxquels ils donnent naissance*; par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

C R, t. 153, 3 juil. 1911, p. 21-27.

23. *Préparation de la diphényl-1.5-tétraméthyl-2.2.4.4-pentanone-3 et de la phényl-1-tétraméthyl-2.2.4.4-pentanone-3, dérivés de la dibenzylacétone (diphényl-1.5-pentanone-3) et de la phényl-1-pentanone-3.*

C R, t. 154, 26 fév. 1912, p. 555-559. — *Voir* n° 26.

24. *Action de l'amidure de sodium et des halogénures d'alcoyles sur le benzoyltriméthylène*; par MM. A. Haller et Eug. Benoist.

C R, t. 154, 10 juin 1912, p. 1567-1572. (Ann. Chimie (9) t XVII p. 25 (19

25. *Méthylation de l'isovalérone au moyen de l'amidure de sodium et de l'iodure de méthyle. Tétraméthylisovalérone ou hexaméthyl-2.3.3.5.5.6-heptanone-4*; par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

C R, t. 156, 28 avr. 1913, p. 1295-1298. — *Voir* n° 27.

26. *Synthèse au moyen de l'amidure de sodium*; par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

A C P, 8e s., t. 28, mars 1913, p. 373-414.

27. *Synthèses au moyen de l'amidure de sodium* (Deuxième Mémoire); par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

A C P, 8e s., t. 29, juil. 1913, p. 313-349.

3° Éthers cétoniques, dicétones, acides dicarboxylés. Indanones, etc.

Entre les mains de M. Haller et de ses collaborateurs et élèves, l'amidure de sodium s'est encore prêté à d'autres synthèses parmi lesquelles on doit citer celles qui ont été effectuées avec *l'éther chlorocarbonique* et les

dérivés sodés de l'acétophénone, de l'isopropylphénylcétone, de l'éthylphénylcétone, de la propylphénylcétone, de la pentaméthylacétone et de la cyclohexanone. L'ensemble de ces recherches, exécutées avec M. Bauer, a montré :

1° Que, lorsqu'on traite les cétones sodées aliphatiques et mixtes

$$R^3CO\,CH\begin{cases}R\\R_1\end{cases},\qquad C^6H^5CO\,CH\begin{cases}R\\R_1\end{cases}$$

par de l'éther chlorocarbonique, on n'obtient que des éthers carbéthoxyliques,

$$\underset{\displaystyle O\,CO^2C^2H^5}{R^3C} = C\begin{cases}R\\R_1\end{cases}.\qquad \underset{\displaystyle O\,CO^2C^2H^5}{C^6H^5C} = C\begin{cases}R\\R_1\end{cases},$$

les cétones, en présence de l'amidure, prenant la forme énolique;

2° Qu'avec les cétones $C^6H^5.CO.CH^2R$, il se forme, dans les mêmes conditions de traitement, les molécules non saturées à fonctions mixtes,

$$\underset{\displaystyle O\,CO^2C^2H^5}{C^6H^5C} = \overset{\displaystyle R}{C} - CO^2C^2H^5$$

que la soude alcoolique scinde en carbovinate de sodium et en *éthers monoalcoylbenzoylacétiques;* on a ainsi un nouveau moyen d'obtenir ces derniers corps à un grand état de pureté;

3° Que l'acétophénone fournit, par le même processus de l'éther benzoylmalonique et son isomère l'éther β-carbéthoxycinnamique

$$\underset{\displaystyle O\,CO^2C^2H^5}{C^6H^5C} = CH - CO^2C^2H^5$$

dédoublable, par la soude alcoolique, en éther benzoylacétique et carbonate de soude;

4° Que la cyclohexanone sodée donne, avec le même chlorocarbonate, le carbéthoxycyclohexène.

Pour caractériser les éthers benzoylacétiques substitués, MM. Haller et Bauer ont eu recours à leurs oximes. A cette occasion ils ont relevé quelques erreurs commises par certains chimistes et ont démontré :

1° Que l'oxime de l'acide benzoyléthylacétique n'existe pas et que le produit signalé par ces chimistes n'est autre chose que la *phényléthylisoxazolone*;

2° Que les éthers monoalcoyl- et dialcoylbenzoylacétiques donnent naissance à des phénylisoxazolones substituées, quand on les traite par du chlorhydrate d'hydroxylamine et de la potasse alcoolique;

3° Que ces mêmes éthers, soumis en solution alcoolique à l'action du sel de Crismer, fournissent par contre des oximes bien définies qui, par saponification de la fonction éther et acidification subséquente, se transforment en *phénylalcoylisoxazolones.*

Acides et éthers δ cétoniques.

Les éthers α halogénés donnant, avec les cétones, des éthers glycidiques, MM. Haller et Bauer ont fait agir sur la *n*-propylphénylcétone et l'isopropylphénylcétone sodées, l'éther β-iodopropionique. La réaction s'effectue comme *avec les iodures alcooliques*, c'est-à-dire qu'on obtient des dérivés en C saponifiables par les alcalis en donnant les acides δ cétoniques suivants :

$$C^6H^5CO\,CH(C^2H^5)-CH^2CH^2CO^2H, \qquad C^6H^5CO\,C(CH^3)^2-CH^2CH^2CO^2H.$$

Dicétones.

En faisant agir des chlorures acides sur des cétones arborescentes préalablement sodées avec l'amidure, MM. Haller et Bauer ont constaté qu'il se produit chaque fois deux isomères, l'un constitué par la vraie dicétone, l'autre formé par un éther énolique. Il en est ainsi des produits de l'action du chlorure de benzoyle sur l'isopropylphénylcétone et la pentaméthylacétone qui, dans le cas de la première de ces cétones, sont formées par

$$C^6H^5CO\,C(CH^3)^2-CO\,C^6H^5, \qquad C^6H^5C(OCO\,C^6H^5)=C(CH^3)^2,$$

Dibenzoyldiméthylméthane. — Benzoate du phényl 1, méthyl 2-propène-1-ol-1

et, dans le cas de la seconde, par les isomères

$$C^6H^5CO\,C(CH^3)^2-CO\,C(CH^3)^2-CH^3, \qquad (CH^3)^3C\,C(O-CO\,C^6H^5)=C(CH^3)^2.$$

Benzoylpivaloyldiméthylméthane. — Benzoate de 2,4,4-triméthylpentène-2-ol-3.

Une réaction semblable se produit quand, dans cette dernière réaction, on substitue le chlorure de pivaloyle à celui de benzoyle.

Dicétones 1.7 et acides dicarboxylés.

On peut concevoir l'existence de molécules de la forme

$$R\,CO\,C(R_1)(R_2)-CH^2\ldots CH^2C(R_1)(R_2)-CO\,R$$

symétriques ou non symétriques, et ces molécules, véritables dicétones, doivent se prêter aux mêmes dédoublements que les trialcoylacétophénones. MM. Haller et Bauer, n'étant pas arrivés à provoquer la double décomposition entre l'isopropylphénylcétone sodée et le bromure ou le chlorobro-

mure d'éthylène, se sont adressés au bromure et au chlorobromure de triméthylène et ont réussi à obtenir, avec ce dernier, un dérivé chloré

$$C^6H^5CO\,\underset{CH^3}{\overset{CH^3}{C}}-CH^2CH^2CH^2Cl$$

et, avec le premier, le corps symétrique qui répond à la constitution du 2.6-*dibenzoyl*-2.6-*diméthylheptane*

$$C^6H^5CO\,\underset{CH^3}{\overset{CH^3}{C}}-CH^2CH^2CH^2\,\underset{CH^3}{\overset{CH^3}{C}}-CO\,C^6H^5.$$

Chauffé avec de l'amidure, ce composé subit bien la rupture prévue et fournit la diamide, puis l'acide tétraméthylpimélique

$$CO^2H-\underset{CH^3}{\overset{CH^3}{C}}-CH^2CH^2CH^2\,\underset{CH^3}{\overset{CH^3}{C}}-CO^2H.$$

Indanones 1-*dialcoylées*-2.2.

L'obtention facile, par leur méthode, des acides α-dialcoylhydrocinnamiques ou benzyldialcoylacétiques

$$C^6H^5CH^2-\underset{R}{\overset{R}{C}}-CO\,OH$$

a suggéré à MM. Haller et Bauer l'idée de préparer les chlorures de deux de ces acides et de les condenser, par l'intermédiaire du chlorure d'aluminium (Réaction de M. S. Kipping), en dialcoylindanones

$$C^6H^5CH^2\underset{R}{\overset{R}{C}}-CO\,Cl \rightarrow C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2\\CO\end{matrix}\right\rangle CR^2.$$

Les Auteurs ont, d'autre part, préparé l'une de ces cétones dialcoylées en sodant l'indanone simple par l'amidure et la traitant par de l'iodure de méthyle. Les diméthylindanones obtenues par les deux procédés se sont trouvées identiques.

Diméthyl- et diéthylindanones, chauffées au sein du benzène anhydre avec de l'amidure de sodium, retournent à l'état d'amides des acides diméthyl- et diéthylbenzylacétiques

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2\\CO\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. + NH^2Na = C^6H^5-CH^2CH\underset{CH^3}{\overset{CH^3}{\,}}\!-CO\,NH\,Na.$$

La rupture qui se produit est analogue à celle que MM. Haller et Bauer ont observée sur la fluorénone.

Alcool phényldiméthyléthylique.

En méthylant le cyanure de benzyle par l'intermédiaire de l'amidure de sodium et hydratant le dérivé méthylé formé, MM. Haller et Bauer ont produit l'amide de l'acide phényldiméthylacétique qu'une réduction a convertie en l'alcool

$$C^6H^5C\begin{cases}CH^3\\ CH^2OH.\\ CH^3\end{cases}$$

Les Auteurs ont voulu préparer le chlorure de cet alcool, en vue d'autres réactions et ont constaté qu'il se produit bien un dérivé chloré, de constitution non établie, mais que, par suite d'une transposition moléculaire inattendue, la réaction principale aboutit à la formation du *phényle-2-butène-2* ou *diméthylstyrolène*

$$C^6H^5C\begin{cases}CH^3\\ CH^2Cl\\ CH^3\end{cases} \rightarrow C^6H^5 - \overset{\diagup CH^3}{C} = CHCH^3.$$

28. *Préparation et propriétés des α-hydrindones-β-dialcoylées ou indanones-1-dialcoylées-2.2*; par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

C R, t. 150, 6 juin 1910, p. 1472-1478.

29. *Action de l'éther chlorocarbonique sur des cétones sodées au moyen de l'amidure de sodium;* par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

C R, t. 152, 6 mars 1911, p. 551-558. Ann. Chimie (10) t I p 275 - 1924

30. *Oximes et phénylalcoylisoxazolones obtenues avec les éthers éthyl-, méthyl- et diméthylbenzoylacétiques;* par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

C R, t. 152, 29 mai 1911, p. 1446-1450.

31. *Sur le 2.6-dibenzoyl-2.6-diméthylheptane et l'acide αα'-tétraméthylpimélique;* par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

C R, t. 152, 12 juin 1911, p. 1638-1642.

32. *Synthèses de dicétones β, d'éthers-sels cétoniques et d'éthers énoliques au moyen des cétones sodées;* par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

C R, t. 153, 17 juil. 1911, p. 145-152.

33. *Formation du diméthylstyrolène en partant de l'alcool phényldiméthyléthylique;* par MM. A. Haller et Ed. Bauer.

C R, t. 155, 30 déc. 1912, p. 1581-1585.

Deshydratation du methyl 2. phenyl 2 propanol 1 et du dimethyl 2.2. phenyl 3 propanol 1. - A. Haller et Mme Ramart. C. R. t. 174 p. 1211, 1922.

5.

Sujets divers de Chimie organique.

1. *Action de la potasse alcoolique sur l'urée, sur la sulfo-urée et quelques urées substituées. Réaction inverse de celle de* Woehler.

En chauffant l'urée, la monoéthyl- et la diéthylurée non symétriques avec la quantité théorique de potasse pure, dissoute dans l'alcool absolu, M. Haller a pu réaliser la réaction inverse de celle de Wœhler, et montrer qu'il se forme quantitativement du cyanate de potasse et respectivement de l'ammoniaque, de la monoéthylamine et de la diéthylamine. La réaction est moins nette avec la sulfourée.

C R, t. 102, 27 avr. 1886, p. 974-976. — B S C, n. s., t. 45, 14 mai 1886, p. 704-707, 862. — B S S N, 16 juin 1886, p. XXIV-XXV. — A C P, 6e s., t. 9, oct. 1886, p. 275-283.

2. *Sur les benzoates et métanitrobenzoates de diazoamidobenzène et de paradiazoamidotoluène;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

En traitant, selon la méthode de Knœvenagel, des benzoates et nitrobenzoates d'aniline et de *p*-toluidine, en solution dans l'alcool absolu, par la quantité théorique d'azotite d'amyle pour obtenir des sels de diazoïques, MM. Haller et Guyot ont isolé, non pas ces combinaisons, mais des sels de diazoaminobenzènes auxquels ils attribuent la constitution suivante :

$$C^6H^5.N = \overset{\diagup H}{\underset{\underset{OCOC^6H^5}{|}}{N}} — NHC^6H^5.$$

C R, t. 116, 20 fév. 1893, p. 353-355.

3. *Sur les propriétés hydrogénantes des alcoolates de sodium à haute température;* par MM. A. Haller et J. Minguin.

Quand on chauffe des molécules à fonction cétonique avec des alcoolates de soude à 200°-210°, ces derniers agissent comme réducteurs. L'éthylate de soude convertit, dans ces conditions, la désoxybenzoïne, la benzophénone et l'anthraquinone, etc., en stilbène, benzhydrol et anthracène.

C R, t. 120, 20 mai 1895, p. 1105-1106.

4. *Extraction des alcools terpéniques contenus dans les huiles essentielles.*

M. Haller applique et perfectionne la réaction qu'il a imaginée pour la séparation du bornéol et du camphre. Le procédé consiste à traiter les mélanges contenant les alcools à extraire, par du sodium et à faire agir, sur les alcools sodés, les anhydrides des acides bibasiques, succinique, orthophtalique. Il se forme les sels de sodium des éthers acides, sels solubles et facilement saponifiables.

Cette méthode a servi à l'Auteur pour extraire les alcools terpéniques contenus dans les essences de géranium, d'aspic, de citronnelle, etc.

C R, t. 122, 20 avr. 1896, p. 865-869.

5. *Sur un procédé de purification, au moyen du chlorure d'aluminium, de carbures renfermant du thiophène, ses homologues et d'autres impuretés. Application à la purification du benzène et du toluène;* par MM. A. Haller et E. Michel.

La méthode consiste à chauffer les carbures, avec de petites quantités de chlorure d'aluminium (0,5 pour 100), à distiller et à laver ensuite le produit avec une solution de carbonate de sodium.

B S C, 3e s., t. 15, 18 mars 1896, p. 390-391, 1065-1070.

6. *Sur le produit de la combinaison de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque avec le phénol en présence d'acide chlorhydrique;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

Ce produit est une molécule complexe, $C^{13}H^{8}NO^{2}Cl$, qui renferme une fonction phénolique, car elle est susceptible de donner naissance à des dérivés benzoylé et benzylé quand on la traite par les chlorures de benzoyle et de benzyle. Les Auteurs la considèrent comme une oxyacridone chlorée.

B S C, 3e s., t. 31, 25 mars 1904, p. 530-533.

7. *Synthèse de l'hexaméthyltriamido-diphénylènephénylméthane et du colorant qui en dérive;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

Ou : *Synthèse d'un colorant dérivé du diphénylènephénylméthane;* par MM. A. Haller et A. Guyot.

Le problème que MM. Haller et Guyot se sont proposé de résoudre est le suivant : « Étant donné un colorant du triphénylméthane, quelles modifications subit-il lorsque, par soustraction de deux atomes d'hydrogène en ortho vis-à-vis du carbone méthanique, on le transforme en un colorant du phénylfluorène? »

Pour résoudre le problème, les Auteurs ont diazoté la leucobase du violet cristallisé ortho-amidé : 1° en milieu chlorhydrique, où

ils n'ont obtenu que de l'*hexaméthyltriamidotriphénylméthane-o-hydroxylé et le dérivé chloré* correspondant ; 2° en milieu sulfurique où se forme l'hexaméthyltriamidophénylfluorène, leucodérivé du colorant cherché. En oxydant cette leucobase, ils ont isolé ce colorant.

Quand ils ont comparé le colorant, dérivé de cette dernière base, avec le violet cristallisé, MM. Haller et Guyot ont constaté que l'introduction d'une liaison fluorénique dans le violet pousse la nuance vers le bleu, comme le fait d'ailleurs toute substitution en ortho dans la même molécule, sans provoquer aucune modification profonde dans les propriétés tinctoriales.

B S C, 3e s., t. 25, 10 mai 1901, p. 562-563, 750-757. — R M C, t. 5, 1er août 1901, p. 196-198.

C R, t. 132, 24 juin 1901, p. 1527-1531.

8. *Sur une extension de la réaction* Friedel *et* Crafts; par MM. A. Haller et A. Guyot.

Suivant MM. Haller et Guyot, les amines aromatiques tertiaires, et même certaines amines secondaires comme la diphénylamine, sont susceptibles de se condenser avec un grand nombre de molécules organiques en présence de chlorure d'aluminium, en vertu de réactions qui sortent du cadre ordinaire et bien connu des condensations de Friedel et Crafts.

Les corps mis en expérience par les Auteurs sont *l'indigotine*, *l'isatine*, *le benzile*, *l'orthodibenzoylbenzène*, *le phénylglyoxylate d'éthyle*, etc., sur lesquels on a condensé la diméthylaniline. Les nouveaux composés obtenus résultent de l'addition de deux molécules de diméthylaniline avec élimination d'une molécule d'eau.

Le dernier n'est autre chose qu'un dérivé trisubstitué de l'éther acétique. Chauffé avec de l'acide sulfurique il se transforme en vert malachite.

C R, t. 144, 6 mai 1907, p. 947-951.

9 à **11**. *Action du carbanile ou isocyanate de phényle sur les acides.*

Cette action varie suivant la nature des acides et la température à laquelle s'effectue la réaction.

Avec les acides monobasiques, toluique, anisique, benzoylbenzoïque, campholique, mononitrile camphorique, etc., il se forme d'abord des anhydrides, de la diphénylurée et de l'acide carbonique. Si, après le départ de ce dernier, on chauffe le mélange, la diphénylurée réagit sur les anhydrides formés et donne naissance à des anilides avec départ d'une nouvelle molécule de CO^2 :

$$\begin{matrix} RCO \\ RCO \end{matrix}\Big> O + CO\Big<\begin{matrix} NHC^6H^5 \\ NHC^6H^5 \end{matrix} = 2\,RCONHC^6H^5 + CO^2.$$

Avec d'autres acides (cyanacétique, méthylsalicylique, phénylglycolique), M. Haller n'a pu saisir le premier stade et a toujours obtenu directement les anilides.

Vis-à-vis des acides des séries succiniques et *o*-phtalique, il se produit également des anhydrides qui, en présence de la diphénylurée, et à une température plus élevée, se transforment en phénylimides.

Avec les acides renfermant le complexe glutarique (acides glutarique et camphorique), on observe les trois stades : anhydride, dianilide, phénylimide.

La diphénylcamphoramide a été obtenue pour la première fois par ce procédé :

$$C^8H^{14}\begin{cases}CO\,OH\\CO\,OH\end{cases}\qquad C^8H^{14}\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O,$$

$$C^8H^{14}\begin{cases}CO\,NH\,C^6H^5\\CO\,NH\,C^6H^5\end{cases}\qquad C^8H^{14}\begin{cases}CO\\CO\end{cases}NC^6H^5.$$

Avec l'acide isophtalique, il ne se forme que de l'isophtalanilide, tandis que le carbanile ne réagit point sur l'acide téréphtalique.

Avec les éthers acides des molécules à complexe succinique, on n'isole comme produit défini que les phénylimides, tandis qu'avec les éthers camphoriques on a réussi à isoler les éthers anhydrides qui, portés à une température plus élevée, fournissent, en présence de diphénylurée, la phénylcamphorimide.

M. Haller a enfin montré expérimentalement que les anhydrides, chauffés directement avec les dialcoylurées symétriques, agissent comme de véritables oxydants vis-à-vis de ces molécules, en donnant de l'acide carbonique et les phénylimides ou dianilides, suivant les cas spécifiés. Cette réaction lui a même permis de préparer la tétraphénylcamphoramide en partant de l'anhydride camphorique et de la tétraphénylurée.

Sur de nouveaux modes de formation de certaines imides substituées.

C R, t. 114, 7 juin 1892, p. 1326-1329. — *Voir :* C R, t. 115, 4 juil. 1892, p. 19; — t. 116, 23 janv. 1893, p. 121-123.

Action de l'isocyanate de phényle sur les acides campholique, carboxylcampholique et phtalique.

B S C, 3e s., t. 7, 10 juin 1892, p. 403. — C R, t. 120, 17 juin 1895, p. 1326-1329.

Action de l'isocyanate de phényle sur quelques acides et éthers.

C R, t. 121, 22 juil. 1895, p. 189-193.

12. *Éthers succinimidoacétique et camphorimidoacétique;* par MM. A. Haller et G. Arth.

Ces éthers, préparés en chauffant les imides sodées avec de l'éther monochloracétique, fournissent par saponification du glycocolle.

C R, t. 105, 1er août 1887, p. 280-283.

13 à 18. *Sur l'alcoolyse.*

Par analogie avec l'*hydrolyse*, M. Haller donne le nom *d'alcoolyse* à tout dédoublement, en milieu alcoolique, où l'alcool joue, dans une certaine mesure, le même rôle que l'eau.

L'alcoolyse est provoquée par les mêmes agents que l'hydrolyse, notamment par les acides.

On sait, depuis les travaux de M. Ostwald, que tous les acides n'agissent pas avec la même vitesse et que leur pouvoir catalytique est approximativement proportionnel à leur conductivité spécifique. Si donc, pour un corps dédoublable donné, on substitue, au milieu eau, un milieu alcool renfermant 1 à 2 pour 100 d'acide chlorhydrique, acide dont l'activité catalytique a été prise comme unité, on observe de l'alcoolyse.

M. Haller a étudié le phénomène sur différentes classes de corps, en particulier sur des éthers-sels d'alcools mono- et triatomiques (corps gras), sur des éthers-sels de phénols, des glucosides, etc.

Les acétates et benzoates de bornéols, chauffés avec de l'alcool méthylique à 1 pour 100 d'acide chlorhydrique, se scindent quantitativement en bornéol et acétate et benzoate de méthyle.

Comme l'a montré L. Henry, l'acétate de glycol subit un dédoublement analogue.

Le même processus a été observé avec les corps gras.

Chauffés avec les alcools méthylique, éthylique, propylique, isobutylique, à 1 et 2 pour 100 d'acide chlorhydrique, les glycérides donnent nettement, d'une part de la glycérine soluble dans l'eau, et d'autre part un mélange d'éthers-sels résultant de l'éthérification de l'alcool avec les acides provenant des corps gras.

Pour que la réaction s'effectue facilement avec les glycérides, il est nécessaire, ou bien que ces derniers (comme l'huile de ricin par exemple) soient solubles dans l'alcool qu'on fait réagir sur eux, ou bien qu'on rende le milieu homogène par l'addition d'un solvant du corps gras, tels que l'éther, la benzine et ses homologues, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone.

Les huiles de *ricin*, de *coton*, de *lin*; le *beurre de coco*, le beurre ordinaire ont été alcoolysés de la sorte et les produits de la réaction, après avoir été traités par de l'eau salée, pour éliminer la glycérine, ont été fractionnés dans le vide pour séparer les différents éthers formés.

Les *éthers-sels des phénols* se prêtent également à l'alcoolyse.

Formiate, acétate, benzoate de phényle sont totalement alcoolysés avec de l'alcool méthylique à 2 pour 100.

Il en est de même des salicylates de phényle (salol) et de β-naphtol (bétol) et de l'acide acétosalicylique (aspirine). Parmi les glucosides, M. Haller a soumis à l'alcoolyse méthylique l'amygdaline et la salicine et a obtenu avec tous deux des méthylglucoses. Le premier lui a en outre fourni de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide cyanhydrique, tandis que le second a donné de la salirétine.

Dans ses recherches sur l'alcoolyse des beurre de coco et des huiles de ricin et de lin, M. HALLER a confirmé la présence des différents composés qu'y ont signalés les chimistes précédents. Dans l'huile de lin, il a toutefois décelé en plus les acides stéarique et arachique.

La facilité avec laquelle on arrive à obtenir les éthers-sels purs de l'acide ricinoléique a engagé l'Auteur à faire une étude approfondie de cet acide.

Il a d'abord montré que le meilleur procédé d'obtention de *l'aldéhyde heptylique* et de l'éther *undécylénique* consistait à distiller le ricinoléate de méthyle à la pression ordinaire.

En collaboration avec M. Brochet, il a, de plus, fait voir que, lorsqu'on oxyde le ricinoléate de méthyle par l'ozone, on constate :

1° Que cet éther donne naissance à un ozonide $C^{19}H^{36}O^{7}$, à côté de produits huileux ;

2° Qu'ozonide et produits huileux, soumis à l'action successive du carbonate de soude et du bisulfite de soude, fournissent :

a. De l'acide β oxypélargonique $CH^3(CH^2)^5CHOHCH^2COOH$ *actif* qui n'avait pas encore été obtenu.

b. De l'acide azélaïque et son éther méthylique acide.

3° Que, quand on soumet à la distillation le mélange d'acides provenant du traitement au carbonate de soude, on réalise la formation, aux dépens de l'acide β-oxypélargonique, d'un acide non saturé qui, par oxydation, fournit de l'acide heptanoïque $C^7H^{14}O^2$;

4° Que ce même acide heptanoïque prend naissance en oxydant les composés huileux provenant de l'hydrolyse des eaux mères bisulfitiques.

Tous ces résultats confirment la constitution qui est actuellement attribuée à l'acide ricinoléique. Sous l'influence de l'ozone, la molécule fournit un ozonide qui se rompt suivant l'équation

$$CH^3(CH^2)^5-CHOHCH^2-\underset{\underset{\displaystyle\diagdown_{O}\diagup}{O\qquad O}}{CH - CH}(CH^2)^7COOH + H^2O$$

$$= CH^3(CH^2)^5-CHOHCH^2CHO + OHC(CH^2)^7COOH + H^2O^2,$$

chacun des tronçons aldéhydiques subissant ultérieurement, plus ou moins, l'atteinte de l'oxygène pour donner naissance à la série de corps qui viennent d'être énumérés.

Sur l'alcoolyse des corps gras.

C R, t. 143, 5 nov. 1906, p. 657-661. — B S C, 4ᵉ s., t. 1, 1907, 15 oct. 1905, p. 876.

Alcoolyse du beurre de coco; par MM. A. HALLER et YOUSSOUFIAN.

C R, t. 143, 26 nov. 1906, p. 803-806.

Alcoolyse de l'huile de ricin.

C R, t. 144, 4 mars 1907, p. 462-466.

Alcoolyse de l'huile de lin.

C R, t. 146, 10 fév. 1908, p. 259-262.

Oxydation du ricinoléate de méthyle par l'ozone; par MM. A. Haller et A. Brochet.

C R, t. 150, 28 fév. 1910, p. 496-503.

Alcoolyse de quelques éthers-sels dérivés des alcools et des phénols; par MM. A. Haller et Bechamps.

V S N G, Bd. I, 6 Sept. 1910, S. 306-307.

19. 20. *Sur les échappées du beurre de coco et sur l'essence de coco;* par MM. A. Haller et A. Lassieur.

Les échappées du beurre de coco proviennent de la purification par la vapeur d'eau, du coprah ou beurre de coco brut.

Les conclusions auxquelles sont arrivés MM. Haller et Lassieur à la suite de l'étude systématique de ce produit sont les suivantes :

1° Indépendamment des acides gras qu'on peut séparer par les alcalis, l'essence de coco renferme les *cétones méthylheptylique, méthylnonylique, méthylundécylique,* la seconde de ces cétones constituant environ 75 pour 100 du mélange. On trouve également ces cétones dans l'essence de rue.

2° Les méthylheptyl- et méthylnonylcarbinols droits, c'est-à-dire les inverses optiques des alcools existant dans l'essence de rue.

3° Des traces d'une aldéhyde non déterminée.

Suivant MM. Haller et Lassieur, le beurre de coco brut doit son odeur particulière à l'ensemble des cétones et alcools isolés dans les échappées. Malgré l'épuration la plus soignée, le beurre de coco alimentaire renferme toujours des traces de ces produits dont l'odeur spéciale et tenace se perçoit en chauffant la matière grasse.

Étude des échappées du beurre de coco. Composition de l'essence de coco.

C R, t. 150, 25 avr. 1910, p. 1013-1019.

Sur deux alcools actifs et une troisième cétone contenus dans l'essence de coco.

C R, t. 151, 24 oct. 1910, p. 697-699.

21 à 24. *Recherches en Chimie végétale.*

Les recherches de M. Haller en Chimie végétale ont eu pour but de déterminer la nature des principes actifs, ou des constituants, de quelques plantes ou de produits extraits des végétaux.

Les feuilles de *Potalia amara* contiennent un principe amer, sirupeux et incristallisable auquel cette plante doit son activité.

Des écorces de racines de *Tabernæ montana*, on a extrait un alcaloïde cristallisé fondant à 152° et appelé *Ibogine* par MM. Haller et Heckel. Outre cette même substance, les écorces-tiges renferment, en très petites quantités, un autre principe, également cristallisé, et dont le point de fusion est situé à 206°-207°.

L'essence de Sarriette (*Satureia montana*) ne contient pas de camphre, comme l'ont signalé certains auteurs, mais est constituée par un mélange de carvacrol et de deux carbures terpéniques.

Quant à la cire de *Raphia Ruffia* de Madagascar, elle est principalement formée d'un ou de plusieurs alcools, se rapprochant de la formule $C^{20}H^{42}O$, qui est celle de l'*alcool arachique*. Cet alcool préparé par M. Haller en réduisant, au moyen du sodium et de l'alcool absolu, l'arachate de méthyle, fond à 54°,5, tandis que la cire préalablement purifiée et distillée dans le vide possède le point de fusion de 80°. Il n'y a donc pas identité.

Étude de la Potalia amara *Aublet;* par MM. E. Heckel et A. Haller.

J P C, 4e s., t. 24, sept. 1876, p. 247-250.

Étude sur l'essence de Sarriette (Satureia montana).

B S S N, 6 janv. 1882, p. XIII-XIV. — C R, t. 94, 16 janv. 1882, p. 132-133.

Sur l'ibogine, principe actif d'une plante du genre Tabernæ montana, *originaire du Congo;* par MM. A. Haller et Éd. Heckel.

C R, t. 133, 25 nov. 1901, p. 850-853.

Sur la cire du palmier Raphia Ruffia *de Madagascar et sur l'alcool arachique.*

C R, t. 144, 18 mars 1907, p. 594-598.

ARTICLES.

1 à 38. *Articles insérés dans le Deuxième Supplément du Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*, par Ad. Wurtz, publié sous la direction de Ch. Friedel et de C. Chabrié.

Certains de ces Articles, ceux dont le titre est ici précédé d'un astérisque, constituent de véritables monographies où M. Haller ne s'est pas borné à consigner tous les travaux effectués par les différents chimistes et les siens propres sur la question, mais où il s'est attaché à coordonner tous les faits observés et à en tirer les conclusions théoriques que comportaient les sujets.

Partie I.

Partie II.

Tome III.

Tome IV.

SECTION III.

CHIMIE PHYSIQUE.

MÉMOIRES. NOTES.

1.

Études sur les pouvoirs rotatoires et les pouvoirs réfringents de différentes séries de molécules organiques.

Si beaucoup de mesures physiques ont été effectuées par M. Haller dans l'unique but de compléter l'histoire, l'état civil des corps étudiés ou découverts par ce chimiste, d'autres ont été entreprises pour vérifier, au point de vue optique, l'influence qu'exerce, sur des molécules spécialement édifiées dans ce but, l'introduction de certaines liaisons ou de certains groupements dans ces molécules.

Parmi les nombreuses observations faites par M. Haller concernant l'*influence de la nature du dissolvant* sur les molécules actives, il convient de citer celles qui sont relatives aux camphols et aux isocamphols, aux camphres cyanés droit et gauche, à l'acide et aux éthers camphocarboniques, etc.

Tandis que le pouvoir rotatoire spécifique, $[\alpha]_D = -37^\circ,5$ environ, du camphol gauche ne varie pas, *quel que soit le dissolvant employé*, celui de l'isocamphol gauche change avec chaque dissolvant :

$[\alpha]_D = -32^\circ,90$ dans l'alcool

$[\alpha]_D = -22^\circ,72$ dans la ligroïne

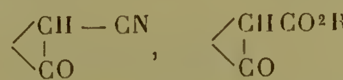
$[\alpha]_D = -18^\circ,93$ dans le toluène, etc.

Cette propriété permet de distinguer les camphols des isocamphols, rien qu'en prenant leur pouvoir rotatoire dans différents dissolvants.

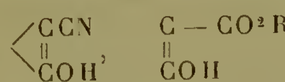
Des observations analogues ont été faites sur le camphre cyané, l'acide et les éthers camphocarboniques.

Alors que le camphre cyané est inactif dans le benzène pur, son pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D$ atteint $+12°,16$ dans l'alcool, $+28°,58$ dans le cyanure d'éthyle, $+162°,15$ dans la soude caustique. Il en est de même de l'acide camphocarbonique et de son éther méthylé qui, dans la benzine, manifestent respectivement les p. r. sp. $+18°$ et $+21°$, tandis que dans la soude caustique l'acide possède le p. r. sp. $+87°,5$. Quant au dérivé sodé de l'éther, son p. r. sp., au sein du benzène où il est soluble, atteint $+121°$.

Élargissant l'hypothèse émise par Brühl sur l'influence *énolisante* du sodium sur l'éther camphocarbonique, M. Haller admet que certains dissolvants, notamment ceux qui sont *ionisants*, ont pour effet de provoquer *la tautomérisation* des complexes



du camphre cyané et des éthers camphocarboniques en complexes énoliques

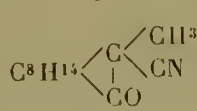


et, par suite, d'*introduire une double liaison dans le noyau du camphre* dont un des atomes de carbone est asymétrique.

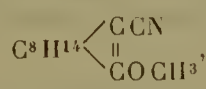
Or, il résulte, des mesures nombreuses effectuées sur de multiples dérivés des corps actifs préparés par M. Haller et ses élèves, que l'*introduction d'une double liaison dans une chaîne cyclique, active par suite de la présence d'un carbone asymétrique, a pour effet d'exalter le pouvoir rotatoire spécifique de la molécule à laquelle appartient cette chaîne. A cet effet de la double liaison s'ajoute celui qui est apporté par le ou les groupements latéraux greffés sur la chaîne active.*

La série de recherches effectuées par M. Haller et ses collaborateurs, sur les dérivés cétoniques et énoliques du camphre cyané, sur les corps des types benzylidènecamphre, benzylidènethuyone, benzylidèneméthylcyclohexanone active, benzylidènementhone, etc., corrobore de la façon la plus nette la proposition précédente.

Alors que la forme cétonique du *méthylcyanocamphre*

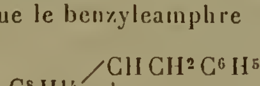


ne possède en solution acétique que le p. r. sp. $[\alpha]_D = +93°,7$, la forme énolique

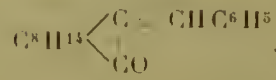


qui renferme une double liaison, manifeste le p. r. sp. $[\alpha]_D = +177°$ dans les mêmes conditions de dilution.

On pourrait de même emprunter un exemple aux dérivés benzylidéniques cités plus haut. Tandis que le benzylcamphre

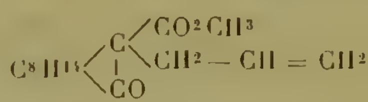


montre le p. r. sp. $[\alpha]_D = +110°$ à $115°$, le benzylidènecamphre



qui en diffère par deux atomes d'hydrogène de moins et possède une double liaison, a le p. r. sp. $[\alpha]_D = +420°$ à $430°$.

Dans une autre série de recherches, M. HALLER a montré que l'introduction, dans une molécule active, de radicaux non saturés, a également pour effet d'augmenter le pouvoir rotatoire de cette molécule, bien que la double liaison ne fasse pas partie du noyau actif. L'allylcamphocarbonate de méthyle



montre un p. r. sp. $[\alpha]_D = +62°$, alors que le dérivé propylé possède le p. r. sp. $[\alpha]_D = +52°$. Des observations du même ordre avaient été faites par M. Rupe sur des éthers-sels saturés et non saturés du menthol.

Dans les exemples suivants, M. HALLER a fait voir qu'à l'effet produit par la double liaison dans le noyau s'ajoute celui qu'apporte le groupement latéral greffé sur la chaîne active. Tandis que le benzylidène et le benzylcamphre renferment tous deux trois liaisons doubles dans le noyau benzénique, il n'en est pas de même des dérivés analogues dont les chaînes latérales sont saturées. Aussi leur pouvoir rotatoire spécifique est-il de beaucoup inférieur.

	$[\alpha]_D$
Benzylidènecamphre	$+425°\,11'$
Hexahydrobenzylidènecamphre	$+131.39$
Œnanthylidènecamphre	$+136.40$

Alcoylcamphres correspondants :

	$[\alpha]_D$
Benzylcamphre	$+144°$
Hexahydrobenzylcamphre	$+55.07'$
Œnanthylcamphre	$+51.13$

Exaltation du pouvoir rotatoire de molécules aliphatiques transformées en composés cycliques.

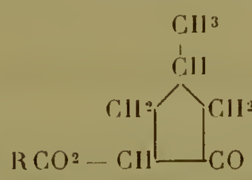
On savait déjà que certains alcools polyatomiques, acides alcools, acides polybasiques et amides acides actifs, en passant par perte d'eau à l'état d'oxydes, de lactones, d'anhydrides, d'imides, composés qui ont tous une structure hétérocyclique, éprouvent une augmentation dans leur pouvoir rotatoire spécifique. Il est toutefois à remarquer que, dans toutes ces molécules, l'un des chaînons du noyau formé n'est pas constitué par du carbone, mais par de l'oxygène ou de l'azote.

Dans des exemples variés, M. HALLER montre que pour les composés homo-

cycliques où tous les chaînons sont formés par du carbone, le même phénomène se produit. Alors que les éthers β-méthyladipiques actifs

$$CO^2RCH^2CH^2CH(CH^3) - CH^2CO^2R$$

possèdent un p. r. sp. $[\alpha]_D = +2°$ à $3°50'$, les éthers cycliques correspondants, c'est-à-dire, les *éthers δ-méthyl, β-cyclopentanone carboniques*



qui en dérivent, sont de 25 à 30 fois plus actifs, puisque leur p. r. sp. varie, suivant la nature de l'alcool éthérifié, de +66° à +91°. La même observation a été faite avec les acides phényloxy-, *p*-tolyloxy-, diphényloxyhomocampholiques dont les p. r. sp. respectifs sont +78°,36, +74°,45 et +111°,06. M. Haller a fait voir que ces acides, chauffés avec du chlorure d'acétyle, se cyclisent et retournent à l'état de benzylidène, *p*-tolylidène et de diphénylméthylène camphres à p. r. sp. respectifs de +415°, +447° et +293°.

Études réfractométriques.

De nombreuses déterminations réfractométriques sur les benzylidènecamphres et analogues, ainsi que sur les composés saturés correspondants, ont montré à MM. Haller et P.-Th. Muller que les pouvoirs réfringents des premiers étaient de beaucoup supérieurs à ceux qui ont été calculés avec les modules de Brühl et Conrady, tandis que ceux des alcoylcamphres, qui en dérivent par réduction, concordent suffisamment avec les pouvoirs réfringents calculés avec les mêmes modules.

M. Haller attribue à la même cause l'exaltation de la réfraction, de la dispersion et du pouvoir rotatoire spécifique des combinaisons résultant de la condensation du camphre avec les aldéhydes aromatiques, toutes ces molécules renfermant une liaison *éthylénique* reliant le noyau actif du camphre à la chaîne latérale. L'influence spectrométrique de cette double liaison était connue depuis longtemps par les travaux de Gladstone, Eykmann, Brühl, Walden, etc., mais son intervention exaltante sur la rotation des subtances actives n'a été bien mise en évidence qu'avec la découverte des benzylidènecamphres.

Études réfractométriques relatives à la constitution de quelques acides méthéniques cyanés.

Ces mesures, effectuées dans le but de s'assurer si, à l'état libre, à l'*état statique*, les pseudoacides découverts par M. Haller et ses élèves appartiennent au type cétonique ou au type énolique, ont montré à MM. Haller

et P.-Th. Muller, que les nombres obtenus sont supérieurs à ceux que fournit le calcul, non seulement pour la forme cétonique, mais encore pour la forme énolique; d'où cette conclusion : l'*accumulation dans ces composés de radicaux négatifs exalte non seulement la fonction acide, mais encore la réfraction et la dispersion moléculaires*.

1. *Sur les isocamphols; influence des dissolvants sur leur pouvoir rotatoire.*

   C R, t. 109, 29 juil., 1889, p. 187-190.

2. *Influence des dissolvants sur le pouvoir rotatoire des camphols et des isocamphols. Étude des bornylates de chloral.*

   C R, t. 112, 19 janv. 1891, p. 143-146.

3. *Influence des dissolvants sur le pouvoir rotatoire des camphres cyanés droit et gauche;* par MM. A. Haller et C. Demange.

   B S C, 3e s., t. 19, 23 juil. 1898, p. 740-741.

4. *Étude des propriétés optiques de certains dérivés du camphre;* par MM. A. Haller et P.-Th. Muller.

   B S C, 3e s., t. 19, 23 juil. 1898, p. 739-740.

5. *Sur les réfractions moléculaires, la dispersion moléculaire et le pouvoir rotatoire spécifique des combinaisons du camphre avec quelques aldéhydes aromatiques;* par MM. A. Haller et P.-Th. Muller.

   C R, t. 128, 5 juin 1899, p. 1370-1373.

6. *Sur les réfractions moléculaires, la dispersion moléculaire et le pouvoir rotatoire spécifique de quelques alcoylcamphres;* par MM. A. Haller et P.-Th. Muller.

   C R, t. 129, 11 déc. 1899, p. 1005-1008.

7. *Sur les alcoyl- et acylcyanocamphres et les éthers alcoylcamphocarboniques. Influence de la double liaison du noyau renfermant le carbone asymétrique sur le pouvoir rotatoire de la molécule.*

   C R, t. 136, 30 mars 1903, p. 788-792.

A. Haller et René Lucas. Étude de l'absorption dans l'ultra-violet d'une série de dérivés du camphre. C. R. t. 176 p. 45 (1923) – et Journal de Chimie physique t. p. 1923.

8. *Influence qu'exerce sur le pouvoir rotatoire de molécules cycliques l'introduction de* doubles liaisons *dans les noyaux renfermant le carbone symétrique.*

B S C, 3e s., t. 27, 11 juil. 1902, p. 780-781. — C R, t. 136, 25 mai 1903, p. 1222-1226.

9. *Influence des dissolvants sur le pouvoir rotatoire de certaines molécules. Dérivés du camphre;* par MM. A. Haller et J. Minguin.

B S C, 3e s., t. 29, 8 mai 1903, p. 466-467. — C R, t. 136, 22 juin 1903, p. 1525-1529.

10. *Influence qu'exerce sur le pouvoir rotatoire de molécules actives l'introduction de radicaux non saturés. Éthers δ-méthyl-cyclopentanonecarboniques α-allylé ou propylé;* par MM. A. Haller et M. Desfontaines.

C R, t. 136, 29 juin 1903, p. 1613-1616.

11. *Influence qu'exerce sur le pouvoir rotatoire de certaines molécules leur combinaison avec des radicaux non saturés. Éthers allyliques du bornéol, du menthol, du β-méthylcyclohexanol, du linalool;* par MM. A. Haller et F. March.

C R, t. 138, 27 juin 1904, p. 1665-1669.

12. *Exaltation du pouvoir rotatoire de molécules aliphatiques en passant à l'état de composés cycliques;* par MM. A. Haller et M. Desfontaines.

C R, t. 140, 8 mai 1905, p. 1205-1208.

13. *Sur les pouvoirs rotatoires des hexahydrobenzylidène et œnanthylidène camphres et de leurs dérivés saturés correspondants, comparés aux mêmes pouvoirs des benzylidène et benzyl-camphres;* par MM. A. Haller et F. March.

C R, t. 142, 5 fév. 1906, p. 316-320.

14. *Études réfractométriques relatives à la constitution de quelques acides méthiniques cyanés;* par MM. A. Haller et P.-Th. Muller.

B S C, 3e s., t. 25, 26 juin 1901, p. 709. — C R, t. 138, 22 fév. 1904, p. 440-446. — *Voir* no **16**.

15. *Sur la constitution des sels de sodium, de certains acides méthéniques et méthiniques. Éthers cyanacétique, acylcyanacétique, malonique et cyanomalonique; malonitrile, camphre cyané;* par MM. A. Haller et P.-Th. Muller.

C R, t. 139, 26 déc. 1904, p. 1180-1185. — *Voir* n° 17.

16. *Études réfractométriques de quelques dérivés du méthane dans lesquels deux ou trois atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux négatifs;* par MM. Haller et P.-Th. Muller.

A C P, 8e s., t. 14, mai 1908, p. 125-144.

17. *Études réfractométriques de quelques dérivés du méthane dans lesquels deux ou trois atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux négatifs. II. Sels de sodium;* par MM. Haller et P.-Th. Muller.

A C P, 8e s., t. 15, nov. 1908, p. 289-296.

2.

Sujets divers de Chimie physique.

1. 2. *Sur les matières colorantes dérivées du triphénylméthane;* par MM. A. Haller et P.-Th. Muller.

Suivant qu'on envisage les matières colorantes dérivées du triphénylméthane (en l'espèce le violet cristallisé, la parafuchsine, la rhodamine) comme des quinonimides ou comme des éthers de carbinols tertiaires, elles sont susceptibles ou non de se dissocier électrolytiquement. Dans les conditions expérimentales où MM. Haller et Muller se sont placés, les chlorhydrates des matières colorantes du triphénylméthane ne sont pas dissociés, tandis que les chlorures d'ammonium et le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, auxquels on pourrait assimiler les quinonimides, le sont de la façon la plus nette.

Les simples expériences de conductibilité ne permettent pas de trancher la question, et il serait téméraire d'affirmer, en se basant sur elles, la nature saline des couleurs du triphénylméthane.

Étude ébullioscopique de certains colorants du triphénylméthane.

C R, t. 120, 25 fév. 1895, p. 410-413. — B S C, 3e s., t. 17, 17 fév. 1897, p. 342.

Étude physico-chimique de quelques couleurs dérivées du triphénylméthane.

A F A S, 24e Ses., Bordeaux, Ire P., 8 août 1895, p. 246-247.

3. *Sur l'influence de certains sulfates anhydres sur l'éthérification.*

La présence de sels anhydres, comme l'alun calciné ou le sulfate de cuivre anhydre, dans un système acide-alcool, élève, à une température comprise entre 50° et 55°, la limite d'éthérification.

Pour le mélange, acide acétique et alcool, elle passe de 62°,6 à 76°,7 et, pour celui d'acide benzoïque et d'alcool, elle s'élève de 11°,5 à 69°,9. Le rôle que jouent ces sels peut donc être comparé à celui qu'exercent les acides auxiliaires, comme HCl, SO^4H^2, dans l'éthérification.

B S S N, 15 juin 1881, p. 21-22, 39-40. — B S I M, t. 53, 27 juin 1883, p. 604-606.

4. *Sur les chaleurs de neutralisation des éthers cyanomalonique, acétylacétique et benzoylcyanacétique;* par MM. A. Haller et A. Guntz.

MM. Haller et Guntz ont trouvé que les chaleurs de neutralisation de ces acides méthiniques, qui renferment les groupements acides

$$HC\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown (CO^2R)^2\end{matrix} \quad \text{et} \quad -CO-CH\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown CO^2R\end{matrix}$$

par la baryte et la soude, sont du même ordre de grandeur que celles des acides acétique, tartrique, etc.

C R, t. 106, 22 mai 1888, p. 1473-1476.

5. *Sur les volumes moléculaires de quelques dérivés du camphre;* par MM. A. Haller et P.-Th. Muller.

Il résulte des expériences faites par MM. Haller et P.-Th. Muller sur 18 corps, à fonction variable, mais se rattachant tous à la série camphorique, que le décrément de volume correspondant aux deux noyaux admis actuellement dans le camphre est d'environ 23$^{cm^3}$, du moins pour des solutions toluéniques qui sont à peu près au quart normales.

B S C, 3e s., t. 21, 27 juil. 1899, p. 758. — C R, t. 130, 29 janv. 1900 p. 221-224.

SECTION IV.

HISTOIRE DES SCIENCES.

OUVRAGE.

1. Notice sur les Travaux scientifiques de M. A. HALLER.

Rédigée par lui-même à l'appui de sa candidature comme Membre de l'Académie des Sciences, dans la Section de Chimie.

Nancy, I. N., 1899, in-4, 53 p.; — *Suppléments*, in-4, p. 53-72.

DISCOURS NÉCROLOGIQUES.

1. 2. *Aux Inaugurations de Monuments élevés à la Mémoire de* :

Kekulé *à Bonn, le 9 juin* 1903, en qualité de Délégué de l'Académie des Sciences et de la Société chimique de Paris.

B D C G, J. 36, 1903, S. 4631-4632.

Amedeo Avogadro, *à Turin, le 24 septembre* 1911, en qualité de Délégué de l'Académie des Sciences.

O A A, p. 75-77. — R R, 50e a., 1er sem., 13 janv. 1912, p. 41-42. Compte rendu de l'Inauguration par M. A. Haller : C R, t. 153, 9 oct. 1911, p. 643-644.

3. *Sur* Charles Friedel.

Leçon inaugurale à la Sorbonne le 4 novembre 1899.

M C, 1907, p. VII-XX.

4. *Aux Funérailles de* Louis Bouveault, *décédé à Paris le 6 septembre* 1909.

R O, t. 20, 15 oct. 1909, p. 796-797. — B A I C N, n° 12, 1909, p. 110-113.

Discours prononcé aux funérailles de Charles Lauth, décédé à Paris le 5 Decembre 1913 R.R. 1914 - Janvier. p. 129-130.
Allocution prononcée a l'Académie des sciences sur les travaux de Ph. A. Guye, Correspondant de l'Institut. C.R. t 174 p. 897.

Sur Edouard Bauer. Bulletin Soc. Ch. t XIX p. 707 (1916).

Notice sur Rodolphe Engel. B.S.C. 4 s., t XIX 1916 p. I–VIII.

Notice sur Charles Lauth – B.S.C. 4 s. t XXI (1917) p. I–XVIII.
Notice sur Auguste Rosenstiehl B.S.C. 4 s. t XXI (1917) p. I–XXI
Notice sur Léon Lefèvre B.M.C. N° 241. Janvier 1917 p. 1–6
Notice sur G. Ciamician. C.R.A.S. t 174 p 133 1922.
Notice sur Ph. A. Guye. C.R.A.Sc. t 174 p. 897 ; R.R. 1922. 13 Mai p. 314
Notice sur le Dr Laveran C.R.A.Sc. t. 174 p. 1309 ; R.R. 1922 – 10 Juin N° 11 p.
Notice sur E. Solvay C.R. t. 174 p. 1385 ; R.R. 1922. 10 Juin N° 11 p.
Notice sur G. Bonnier. C.R. t. 176 p. 19.
Notice sur Ph. Barbier C.R. t 175 p. 605
Notice sur E. Bouty. C.R. t 175 p. 797.
Notice sur G. Lemoine C.R. t 175 p. 921.
Notice sur Van der Vaals C.R. t. 176 p. 793
Notice sur sir James Dewar ibid p. 1269
Notice sur Charles de Freycinet id. p. 1434

5. *Sur le Dr* Lancereaux, *le 28 octobre* 1910,

Paroles prononcées par M. A. Haller, en qualité de Vice-Président du Conseil d'Hygiène publique et de Salubrité du Département de la Seine.

C R C H, 28 oct. 1910, p. 468-469.

6. *A la Glorification de l'Œuvre de* Paul Schutzenberger, *le 2 février* 1913.

Discours prononcé par M. A. Haller, en qualité de Président du Comité de Souscription.

R M C, t. 17, 1er mars 1913, p. 63-65. — R R, 51e a., 1er sem., 19 avr. 1913, p. 481-483.

NOTICES NÉCROLOGIQUES.

1. *Sur* Georges Arth.

R O, t. 20, 30 août 1909, p. 689-690. — B A I C N, no 12, 1909, p. 85-87. — B S C, 4e s., t. 7, 1910, p. I-VIII.

2. *Sur* L. Mond.

B S C, 4e s., t. 7, 28 janv. 1910, p. 147-148.

DISCOURS.

1 à 11. *Discours prononcés par M.* A. Haller *en diverses occasions.*

Au Banquet de la Chambre syndicale des Produits chimiques, le 4 juillet 1900, en qualité de Rapporteur de la Classe des Produits chimiques et pharmaceutiques.

B C P C, juil. 1900, p. 208-216.

Au Banquet offert le 7 juin 1902 *par le Comité de Chimie de la Société industrielle de Mulhouse à son Secrétaire* Albert Scheurer *à l'occasion du 25e Anniversaire de son entrée en fonctions.*

B S I M, t. 72, annexe du numéro de décembre 1902, p. 162-164. — Plaquette, petit in-8, p. 13-16.

Au Banquet offert, à Londres, le 26 juillet 1906, *à Sir* William Perkin *à l'occasion du « Jubilee of the Discovery of Mauve*

and of the Foundation of the coal-tar colour Industry by Sir William Henry Perkin ».

Jubilee of..., London, P. W., in-8 jésus, p. 44-45, 10, 17.

Au Banquet de la XXVIIIe Réunion de la Société de Chimie industrielle de Londres, le 26 *mai* 1909, en qualité de Délégué du Ministère de l'Instruction publique.

J S C I, v. 28, June 15, 1909, p. 579-580.

Au Banquet offert par les Sociétés de Pharmacie de Lorraine à l'occasion du XXXIIe Congrès tenu à Nancy par l'Association générale des Pharmaciens de France, le 29 *juillet* 1909, en qualité de Président du Banquet.

B A P F, 12e a., août 1909, p. 272-275.

Au XXXIVe Banquet du Syndicat général des Produits chimiques, le 24 *mai* 1910, en qualité de Président de la Société chimique de France.

B S P C, juin 1910, p. 278-282. — Sous le titre *Science et Industrie :* R R, 48e a., 1er sem., 4 juin 1910, p. 705-707.

Au Banquet offert par le Syndicat général des Cuirs et Peaux de France aux Membres de l'Association internationale des Chimistes de l'Industrie du Cuir, le 18 *septembre* 1910, en qualité de Président du Banquet.

B S C P, 12e a., 10 nov. 1910, p. 471-475.

Au Banquet donné en l'honneur des cinq plus anciens Présidents de la Société chimique de Londres, le 11 *novembre* 1910, en qualité de Délégué de la Société chimique de France.

P C S, v. 26, 29 Nov. 1910, p. 282-283.

Au Cinquantenaire scientifique de M. Armand Gautier, *à Paris, le* 26 *novembre* 1911, en qualité de Président du Comité.

C A G, p. 14-22.

Au Jubilé scientifique de M. Albin Haller, à Paris, *le* 2 *février* 1913.

M. A. Haller, après quelques détails sur sa vie, remercie les divers orateurs qui ont rappelé les services qu'il a rendus à la Science, à l'Enseignement public et au Pays.

J A H, p. 51-60.

Au Cinquantenaire de la Fondation de la Société Solvay *et Cie à Bruxelles, le* 20 *septembre* 1913, en qualité de Délégué de l'Académie des Sciences, de la Société chimique de France et de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale.

Délégué pour remettre à M. Ernest Solvay différentes Adresses et Médailles, notamment la *Médaille* Lavoisier, au nom de

Discours prononcé à la séance solennelle de l'Académie d'Agriculture le 27 Février 1918 – Bull. de l'Académie d'Agriculture, t IV p. 238. et R.R. 1918 (

Discours prononcé à l'inauguration du monument Adolphe Wurtz à Strasbourg, au nom de l'Académie des sciences – 5 Juillet 1921 –

Discours prononcé à Strasbourg lors de la création de la fondation Gerhardt. Académie des sciences. 5 Juillet 1921 –

Discours prononcé à Strasbourg lors de l'inauguration du monument de Louis Pasteur, au nom de l'Académie des sciences. le 31 Mai 1923 Paris. Typogr. Firmin Didot et Cie

Allocution prononcée à la séance annuelle de l'Académie des sciences du 17 Décembre 1923. C.R. t 77 p. 1345. R.R.

Allocution prononcée le 22 Décembre 1924 lors de la remise de la médaille Lavoisier à M. J. Achille Le Bel au nom de l'Académie des sciences

Chimie et Industrie. La Société de Chimie industrielle:
R.R. 1918 (Mars). p. 129-132.

- Rapport fait, au nom de la Commission spéciale chargée de proposer l'attribution, en 1915, du prix Barotte (Th. Schloesing père)
Comptes rendus des séances de l'Académie d'Agriculture de France An. 1916 p.2
- Rapport fait, au nom de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale pour l'attribution de la Grande Médaille d'Or, à l'effigie de Lavoisier, à M. Jean Jacques Théophile Schloesing ..
B.S.E.I.N.
- Rapport

l'Académie des Sciences, M. A. Haller, dans son Discours, a d'abord montré comment et avec quelle volonté persévérante ce Chimiste distingué est arrivé à réaliser et à perfectionner l'œuvre industrielle à laquelle il a attaché son nom.

Il a ensuite rappelé que M. Ernest Solvay ne s'était pas borné à cette œuvre, mais qu'il avait abordé différents autres problèmes appartenant aux domaines de la Physique, de la Chimie, de la Biologie et de la Sociologie.

Il le montre enfin créant les Instituts internationaux de Physique et de Chimie; dotant les Universités, les Écoles, l'Association internationale des Sociétés chimiques dans l'unique but de contribuer au progrès de la Science et de favoriser l'éclosion des esprits originaux, des chercheurs et des futurs inventeurs.

R R, 51e a., 2e sem., 22 nov. 1913, p. 642-643.

CONFÉRENCE.

1. *Science et Industrie.*

Conférence faite le 31 mars 1897 à la Société industrielle de l'Est.

B S I E, 2e s., a. 1896, 1er juil.-31 déc.; a. 1897, 1er janv.-1er juil.; p. 102-126.

ARTICLE.

1. *Jubilé de la Société* Solvay *et Cie, à Bruxelles.*

R R, 51e a., 2e sem., 22 nov. 1913, p. 644-645.

RAPPORTS.

1 à 13. *Rapports sur divers Concours de Prix décernés par l'Académie des Sciences :* Prix Lacaze. t. 175 p. 130

Prix Jecker (Chimie) :

Prix de Parville C.R. t. 175 p. 1334

C R, t. 133, 1901, p. 1070-1074; — t. 135, 1902, p. 1195-1197; — t. 137, 1903, p. 1113-1115; — t. 139, 1904, p. 1086-1090; — t. 141, 1905, p. 1087-1088; — t. 145, 1907, p. 1006-1008; — t. 147, 1908, p. 1138-1140; — t. 149, 1909, p. 1213-1215; — t. 151, 1910, p. 1206-1208; — t. 153, 1911, p. 1313-1317.

Prix Cahours (Chimie) : t. 165, 1917 p. 847-850 — t. 167 p. 832; t. 171 p. 1285

C R, t. 143, 1906, p. 1027. t. 171 p. 1288; t. 173, p. 1241

Prix Montyon (Chimie) :

C R, t. 143, 1906, p. 1027-1028; — t. 145, 1907, p. 1012. t. 171 p. 1284

Prix Houzeau t. 171. p. 1288

" " t. 165 (1917) (Bauer).

Prix Berthelot t. 173. p. 1291

Prix Lecomte t. 179. p. 1532.

14. *Rapports sur les travaux de Chimie organique de M.* Wahl.

B S C, 3e s., t. 29, 26 déc. 1902, p. 68-69.

15. *Rapport sur l'attribution de la Médaille* Michel Perret *à MM.* Gall *et* Montlaur.

B S E I N, fév. 1910, p. 193-194.

16. *Rapport sur l'attribution d'une Médaille d'Or, grand module, à MM.* Ph. A. Guye *et à ses collaborateurs MM.* Ch. E. Guye *et* Aloys Naville, *pour leurs recherches concernant un procédé de fabrication de l'acide azotique.*

B S E I N, fév. 1911, p. 161-164.

17. *Rapport sur l'œuvre de M.* Chercheffsky.

B S E I N, fév. 1911, p. 170.

18. *Rapport sur les travaux de MM.* Ph. A. Guye, Ch. E. Guye *et* Aloys Naville *en vue de la production de l'acide azotique.*

B S N A F, janv. 1912, p. 26. — Le Rapport est dans un Volume intitulé *Séance solennelle de Distribution des Récompenses du* 17 *janvier* 1912 : in-8, p. 210-214.

SECTION V.

ENSEIGNEMENT.

OUVRAGES.

1. INTRODUCTION du RAPPORT DE M. A. HALLER SUR LES PRODUITS CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES EXPOSÉS A L'EXPOSITION INTERNATIONALE DE CHICAGO EN 1893.

   R E C, 1893, p. 1-31. — R O, t. 5, 15 juil. 1894, p. 473-487. — I C H, 15 mars 1895, p. 7-56.

   Reproduction de l'*Introduction* dans un Ouvrage ayant pour titre L'INDUSTRIE CHIMIQUE par M. A. HALLER : Paris, J.-B. B, 15 mars 1895, p. 7-56.

2. INTRODUCTION du RAPPORT SUR LES ARTS CHIMIQUES ET LA PHARMACIE, A L'EXPOSITION UNIVERSELLE INTERNATIONALE DE 1900, A PARIS.

   R J E P, t. 1, 1902, p. XI-LXXXIX. — R O, t. 13, 30 nov. 1902, p. 1055-1071. — R C t. 5, déc. 1902, p. 425-446, 449-470.

DISCOURS.

1. *A l'Assemblée générale du* 19 *octobre* 1897 *de la Société industrielle de l'Est*, *à Nancy*.

   Le Discours prononcé par M. A. HALLER, en qualité de Directeur de l'Institut chimique de Nancy, contient l'exposé de la nature de l'enseignement qui allait être inaugurée dans l'Institut de Chimie physique, d'Électrochimie, de Teinture et d'Impression.

   B S I E, 2e s., a. 1897, 1er juil.-31 déc.; a. 1898, 1er janv.-31 juil.; p. 7-11.

2. *Au Banquet offert à M. A.* Haller *par l'Association amicale des anciens Élèves de l'École municipale de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris, le* 7 *décembre* 1905.

   Annuaire de l'Association..., Paris, 1906, in-8, p. 16-20.

3. *A la Séance de Distribution des Diplômes, Médailles et Certificats aux Élèves de l'Institut de Chimie appliquée à la Faculté des Sciences de Paris, le* 2 *juillet* 1910.

   Discours prononcé par M. A. Haller, en qualité de Président.

   Plaquette, Paris, I.-L., 1910, in-8, p. 10-15.

4. *A l'occasion du XXV*e *Anniversaire de la Création de l'Association des anciens Élèves de l'École municipale de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris, le* 15 *février* 1911.

   Discours prononcé par M. A. Haller, en qualité de Directeur de l'École.

   Annuaire de l'Association..., Paris, 1912, in-8, p. 21-24. — R R, 49e a., 1er sem., 25 fév. 1911, p. 246-247.

ARTICLES.

1. *L'Enseignement chimique à l'Étranger : Laboratoires nouveaux.*

   R O, t. 6, 15 mars 1895, p. 201-204.

2. *L'Industrie chimique, l'Enseignement chimique et les Universités.*

   R O, t. 8, 30 mars 1897, p. 226-234.

3. *L'Enseignement pratique en général, et en particulier celui de la Chimie, dans nos Universités.*

   R M C, t. 2, 1er juil. 1898, p. 257-265. — Paris, M., 1898, in-16, 15 p.

4. *Projet de Création d'un Institut de Chimie à la Faculté des Sciences de Paris.*

   État actuel de l'Enseignement chimique à la Faculté des Sciences de Paris. Nouvelle organisation de l'Enseignement à l'Institut de Chimie en voie de création.

   R R, 5e s., t. 8, 6 juil. 1907, p. 12-18.

La Société de Chimie industrielle. – dans <u>Chimie et Industrie</u>
Décembre 1917 p. 1 à 6.

SECTION VI.

PUBLICATIONS DIVERSES.

OUVRAGES.

1. Rapport sur les produits chimiques et pharmaceutiques, sur le matériel de la peinture, sur la parfumerie et la savonnerie, a l'Exposition internationale de Chicago en 1893.

   R E C, 1893, p. v-216. — I C H, 15 mars 1895, 348 p.

   L'Industrie chimique.

   Cet Ouvrage est la réimpression du Rapport de M. A. Haller sur les produits exposés à l'Exposition internationale de Chicago en 1893.

   Paris, J. B. B., 15 mars 1895, in-18 jésus, 348 p.

2. Traité élémentaire de Chimie, par A. HALLER et P.-TH. MULLER.

   Chimie minérale.

   Paris, G. C., 1896, in-8, III-336 p.

3. Rapport sur les Arts chimiques et la Pharmacie, a l'Exposition universelle internationale de 1900, a Paris.

   R J E P, 1902; t. I, LXXXIX-405 p.; t. II, 445 p.
   Présentation par M. A. Haller à l'Académie des Sciences : C R, t. 136, 27 avr. 1903, p. 986.

4. Memento du Chimiste. *Recueil de Tables et de Documents divers*

indispensables aux Laboratoires officiels et industriels, publié sous la direction de MM. A. HALLER et CH. GIRARD.

Paris, D. P., 15 mai 1907, in-8, xx-758 p.

5. SCIENCES.

Tel est le titre du Chapitre écrit par M. A. HALLER dans le Tome II de l'Ouvrage intitulé : *Le Mexique au début du* xxe *siècle*, par MM. le Prince Roland BONAPARTE, Léon BOURGEOIS, Jules CLARETIE, d'ESTOURNELLES DE CONSTANT, A. de FOVILLE, Hippolyte GOMOT, O. GRÉARD, Albin HALLER, Camille KRANTZ, Michel LAGRAVE, Louis de LAUNAY, Paul LEROY-BEAULIEU, E. LEVASSEUR, le Général NIOX, Alfred PICARD, Élisée RECLUS.

Paris, C. D., t. II, in 4 jésus, p. 203-222.

ALLOCUTIONS.

1 à 6. *Allocutions prononcées par M.* A. HALLER *en diverses circonstances.*

Sur AUBIN.

B S C, 3e s., t. 31, 11 mars 1904, p. 353.

Aux Funérailles de A.-P.-C. COMBES.

Plaquette, Paris. 1907. in-8 jésus, p. 10-11.

En prenant place au fauteuil de la Vice-Présidence du Conseil d'Hygiène publique et de Salubrité du Département de la Seine, le 7 janvier 1910.

C R C H, a. 1910, 7 janv., p. 5.

En quittant le fauteuil de la Vice-Présidence du Conseil d'Hygiène publique et de Salubrité du Département de la Seine, le 6 janvier 1911.

C R C H, a 1911, t. I, 6 janv., p. 3-6.

A l'occasion de la Réunion générale annuelle de la Société chimique de France, les 13 et 14 mai 1910, en qualité de Président de cette Société.

R R, 48e a., 1er sem., 28 mai 1910, p. 693-694.

En quittant le fauteuil de la Présidence de la Société chimique de France, le 27 janvier 1911.

B S C, 4e s., t. 9, 27 janv. 1911, p. 169-172.

CONFÉRENCES.

1. *Contribution à l'étude des Camphols et des Camphres.*

Conférence faite le 2 juin 1887 à la Société chimique de Paris.

R R, 1887, 2e sem., 15 oct., p. 481-492.

2. *Camphre naturel et Camphre artificiel.*

Conférence faite le 28 mai au VIIe Congrès international de Chimie appliquée, tenu à Londres du 27 mai au 2 juin 1909.

S C A C, 1909, p. 23-36. — R R, 47e a., 2e sem., 9 oct. 1909, p. 449-455.

3. *Sur l'industrie de l'Acide sulfurique et de ses nouvelles applications.*

Ou : *l'Acide sulfurique par le procédé de contact.*

Conférence faite le 12 janvier 1901 à la Société industrielle de l'Est.

B S I E, 19 déc. 1900. 3 juil. 1901, p. 19-33.

R O, t. 12, 28 fév. 1901, p. 159-167.

4. *L'industrie de l'Indigo.*

Ou : *l'Indigo naturel et l'Indigo artificiel.*

Conférence faite le 14 février 1901 à l'Association française pour l'Avancement des Sciences.

A F A S, 30e Ses., 1901, Ajaccio, 1re Partie, p. 2-28.

R O, t. 12, 30 mars, 15 avr. 1901, p. 255-264, 323-330.

5. *Les Soies artificielles, la Viscose et ses applications.*

Conférence faite le 7 janvier 1903 à la Société industrielle de l'Est.

B S I E, a. 1903, no 35, p. 5-14. — *Voir* R J E P, t. II, 1900, p. 418-431.

6. *Sur l'état des Industries chimiques au commencement du XXe siècle.*

Conférence faite le 25 février 1903 à la Société industrielle de Mulhouse.

B S I M, t. 73, avr. 1903, p. 101-127.

7. *La Houille considérée comme source de matières premières pour la fabrication de matières colorantes, de parfums, de médicaments, d'explosifs, etc.*

Conférence faite le 28 janvier 1906 à la Société industrielle de Lille.

B S I N, t. 33, n° 133 *bis*, 1905, p. VII-XXIII.

ARTICLES.

1. *Nomenclature et origine de certains groupes de composés azotés.*

A C, 1889, p. 483-519.

2. *Le Carborandum.*

R O, t. 4, 30 sept. 1893, p. 589-591.

3. *La préparation industrielle des Terres rares.*

R O, t. 4, 30 nov. 1893, p. 718-719.

4. *Sur quelques récents perfectionnements dans la grande Industrie chimique.*

R O, t. 5, 15 août 1894, p. 563-578.

5 à 9. *Sur les progrès accomplis dans l'industrie des Essences et des Parfums.*

Récents progrès accomplis dans l'industrie des Essences et des Parfums.

B S E I N, 5ᵉ s., t. 2, janv. 1897, p. 14-46.

Revue des progrès réalisés dans l'industrie des Essences et des Parfums.

B S E I N, 5ᵉ s., t. 2, mars 1897, p. 356-383.

Compte rendu des progrès réalisés dans l'industrie des Huiles essentielles et des Parfums. Tableau des principales Huiles essentielles étudiées jusqu'à ce jour.

B S E I N, 5ᵉ s., t. 3, fév., mars 1898, p. 149-187, 293-317.

Compte rendu des progrès réalisés dans l'étude et l'industrie des Huiles essentielles et des Parfums.

B S E I N, 5[e] s., t. 4, juin, juil. 1899, p. 849-880, 997-1023.

Compte rendu des progrès réalisés dans l'industrie des Huiles essentielles et des Parfums; par MM. A. Haller et H. Gault.

B S E I N, fév., juin 1907, p. 138-167, 699-720; — juil. 1908, p. 977-1017.

10. *De l'Alcoolyse.*

Cas des éthers-sels d'alcools. Cas des éthers-sels des phénols. Cas des glucosides.

Hommage à Louis Olivier, Paris, 26 sept. 1911, tirage à 215 exemplaires, in-4 jésus, p. 323-326. — *Voir* n[os] **13** à **18**, p. 87.

RAPPORTS.

1 à **17**. *Rapports présentés au Conseil central d'Hygiène publique et de Salubrité du Département de Meurthe-et-Moselle.*

Sur une demande en autorisation d'établir une teinturerie, à Nancy.

C H M M, 1888, p. 67.

Sur un dépôt de fromages.

C H M M, 1889, p. 75.

Sur une pétition relative à l'infiltration des eaux de quelques puits, à Saint-Nicolas-du-Port.

C H M M, 1889, p. 86, 106.

Sur une mégisserie et teinturerie de peaux au Moulin Didier, à Saint-Maixent.

C H M M, 1890, p. 266.

Sur une distillerie de grains, à Nancy.

C H M M, 1892, p. 56, 65, 68.

Sur le cimetière de Fillières.

C H M M, 1893, 1895, 1897, p. 98, 223, 68.

Sur un projet d'amenée d'eau, à Varangeville et à Dombasle.

C H M M, 1893, 1895, p. 181, p. 36.

Sur les vidanges militaires, à Chanteheux.
C H M M, 1894, 1897, p. 207, 118.

Sur une chaudronnerie, à Longwy-Bas.
C H M M, 1894, p. 97.

Sur une briqueterie flamande, à Ville Houdlémont.
C H M M, 1894, p. 224.

Sur une amenée d'eau, à Villerupt.
C H M M, 1894, p. 268.

Sur le cimetière de Lixières.
C H M M, 1895, p. 307.

Sur une fonderie de divers métaux, à Nancy.
C H M M, 1896, p. 54, 62.

Sur des translations de cimetières.
C H M M, 1896, p. 92, 104.

Sur l'agrandissement du cimetière de Villerupt.
C H M M, 1897, p. 77.

Sur un captage d'eau, à Longuyon.
C H M M, 1897, p. 84.

Sur un cas d'insalubrité, à Agincourt.
C H M M, 1897, p. 95.

18 à **30**. *Rapports présentés au Conseil d'Hygiène publique et de Salubrité du Département de la Seine.*

Sur un atelier pour la régénération du caoutchouc.
C R C H, 27 sept. 1901, p. 608-610.

Sur les industries employant le caoutchouc dissous dans des substances volatiles et inflammables.
C R C H, 2 mai 1902, p. 181-183.

Sur l'épuration de l'air dans les tunnels et wagons du Métropolitain.
C R C H, 31 oct. 1902, p. 412-418.

Sur une explosion dans une fabrique de parfums
C R C H, 23 oct. 1903, p. 500-503.

Sur la fabrication du Rouge d'Angleterre et de matières à polir.
C R C H, 13 oct. 1905, p. 562-566.

Rapport présenté au nom du Comité des Arts chimiques de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale, sur les travaux sur l'acétylcellulose de M.M. Clément et Rivière. B.S.E.I.N. Février 1914 p. 162.

(Rapport fait, au nom de la Commission spéciale chargée de proposer l'attribution en 1915 du prix Bazolle à M. Jean-Jacques-Théophile Schloesing, par l'Académie d'Agriculture de France. 23 Février 1916

Sur un atelier de façonnage du celluloïd, à Gentilly.

C R C H, 13 sept. 1907, p. 548-552.

Sur une fabrique de produits chimiques, à Vitry.

C R C H, 22 mai 1908, p. 206-211.

Sur un atelier de façonnage et de dépôt de celluloïd, à Villemomble.

C R C H, 6 nov. 1908, p. 408-412.

Sur un appareil de réfrigération par le chlorure de méthyle.

C R C H, a. 1911, t. II, 27 oct., p. 205-207.

Sur un dépôt d'hydrocarbures, à Ivry-sur-Seine.

C R C H, 26 avr. 1912, p. 213-216.

Sur un dépôt d'hydrocarbures, à Saint-Ouen.

C R C H, 26 avr., 7, 21 juin 1912, p. 219, 288-291, 386-390.

Sur une fabrique de sulfure de carbone, à Saint-Denis.

C R C H, 2 mai 1913, p. 215-218.

Sur un garage d'automobiles, à Paris.

C R C H, 2 mai 1913, p. 219.

31. *Rapport sur l'appareil à distiller dans le vide à obturation automatique, Système* Robert.

B S E I N, juil. 1911, p. 3-8.

REMARQUES.

1 à **4**. *Au Conseil d'Hygiène publique et de Salubrité du Département de la Seine, Remarques faites au sujet :*

De l'insuffisance de l'aération dans le Métropolitain.

C R C H, 5 janv. 1906, p. 13-15.

Du saturnisme.

C R C H, 6 juil. 1906, p. 330-331.

De l'emploi de l'arséniate de cuivre.

C R C H, 9 nov. 1906, p. 813.

De l'emploi du gaz à l'eau.

C R C H, 21 déc. 1906, p. 890.

ANALYSES.

1 à 21. *Analyses des Ouvrages suivants :*

Traité de Chimie organique d'après les théories modernes, par A. Béhal.

R O, t. 7, 30 avr. 1896, p. 420-421.

Les Nouveautés chimiques, par Camille Poulenc.

R O, t. 7, 30 mai 1896, p. 491-492.

Les Hydrates de carbone, par B. Tollens. Traduit de l'allemand par M. Léon Bourgeois.

R O, t. 7, 30 juin 1896, p. 584.

Les Actualités chimiques, 1er fasc. Revue des progrès de la Chimie pure et appliquée, publiée sous la direction de M. Ch. Friedel.

R O, 30 juil. 1896, p. 660-661.

Traité de Chimie organique appliquée; t. I, par A. Joannis.

R O, t. 7, 15 août 1896, p. 690.

Le Nickel, par H. Moissan et L. Ouvrard.

R O, t. 7, 15 nov. 1896, p. 923.

Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie, par A. Bernthsen et E. Buchner.

R O, t. 7, 15 déc. 1896, p. 1217.

La reproduction des couleurs par la superposition des trois couleurs simples, par Robert Steinheil.

R O, t. 8, 28 fév. 1897, p. 164.

Recueil de procédés de dosage pour l'analyse des combustibles, des minerais de fer, des fontes, des aciers et des fers, par G. Arth.

R O, t. 8, 15 mai 1897, p. 390.

Les nouvelles Théories chimiques, par A. Étard.

R O, t. 8, 15 nov. 1897, p. 882-883.

La constitution chimique des alcalis végétaux, par Amé Pictet.

R O, t. 9, 15 mars 1898, p. 193.

Manuel d'Analyse chimique appliquée à l'examen des produits industriels et commerciaux, par Émile Fleurent.

R O, t. 9, 30 mai 1898, p. 431.

Les explosifs et leur mode de fabrication par M. Rodolphe Molina

R. O. t. 27 1916 p.

Contribution à l'étude des phosphures métalliques, par Albert Granger.

R O, t. 9, 15 juin 1898, p. 468.

Les huiles essentielles et leurs principaux constituants, par E. Charabot, J. Dupont, L. Pillet.

R O, t. 10, 30 nov. 1899, p. 878-879.

Les parfums artificiels, par Eugène Charabot.

R O, t. 10, 15 déc. 1899, p. 924.

Les sources bibliographiques des Sciences chimiques, par Jules Garçon.

R O, t. 10, 30 déc. 1899, p. 964.

Les sucres et leurs principaux dérivés, par L. Maquenne.

R O, t. 11, 15 avr. 1900, p. 556-557.

Répertoire général ou Dictionnaire méthodique de Bibliographie des industries tinctoriales et des industries annexes, par Jules Garçon.

R O, t. 11, 15 juin 1900, p. 756.

Traité élémentaire de Chimie organique, par A. Bernthsen.

R O, t. 11, 15 juil. 1900, p. 857.

Manuel méthodique de l'art du Teinturier dégraisseur, par A.-F. Gouillon.

B S E I N, juil. 1904, p. 505-506.

L'Enseignement technique, industriel et commercial en France et à l'Étranger, par P. Astier et I. Cuminal.

R O, t. 20, 15 juin 1909, p. 515.

PRÉFACES.

1 à **10**. *Préfaces aux Ouvrages suivants :*

Les Huiles essentielles, par E. Gildemeister (Leipzig) et Fr. Hoffmann (New-York). Traduction par A. Gault.

Leipzig, F. A.; Paris, B. T.; 1900, gr. in-8, p. v-vi.

Les récents Progrès de la Chimie. Conférences faites au Laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne sous la direction de M. A. Haller. Publication de la *Revue générale des Sciences* du Dr Louis Olivier.

Paris, G.-V., 3 vol., 1904, 1906, 1908, in-8, p. 1-2.

Études sur la Constitution des Savons du Commerce dans ses rapports avec la fabrication, par François Merklen.

Marseille, B., 1906, in-8 jésus, p. 9-11.

Le Chimiste Z. Roussin. Chimie, Physiologie, Expertises médico-légales, par H. Balland et D. Luizet.

Paris, J.-B. B., 1908, gr. in-8, p. IX-XI.

Manuel de Travaux pratiques de Chimie organique, par Freundler et R. Marquis.

Paris, H., 2ᵉ éd., 1908, gr. in-8, p. VII-IX.

Manuel pratique de Galvanoplastie et de Dépôts électrochimiques, par André Brochet.

Paris, J.-B. B., 1908, in-16, p. V-VII.

Traité de Chimie organique, t. I, *Série acyclique*, par R. Anschütz et G. Schroeter. Traduction française par H. Gault.

Paris, Liége, C. B., 1910, gr. in-8, p. IX-X.

Cours de Chimie élémentaire, par Eug. Charabot et C. Milhau.

Paris, D. P., 1911, in-8, p. VII-VIII.

Traité de Chimie organique à l'usage des Universités, par A. F. Hollemann (Amsterdam). Édition française transcrite par Marcel Bernheim.

Paris, L. G., 1911, gr. in-8, p. V.

Les Méthodes en Chimie organique, par Th. Weyl. Traduit par R. Cornubert. Tome I.

Paris, D. P., 1914, in-8 jésus, p. VII-VIII.

(*Le nombre des Écrits de* M. Albin Haller *est de* 399.)

Les vernis, par M. Coffignier. Paris. D.P. 1921. gr in-8
Traité des matières colorantes organiques et de leurs diverses applications par M. Ehrmann. Paris. Dunod. 1922. in 8° Jésus. p. I-III.
Couleurs et Peintures par M. Coffignier. Paris. J.B. Baillière gr. in 8

ABRÉVIATIONS.

AC	*Agenda du Chimiste* (1889). Paris, D. P.; in-8.
ACP	*Annales de Chimie et de Physique.* Paris, M.; in-8.
AFAS	*Comptes rendus des Sessions de l'Association française pour l'Avancement des Sciences.* Paris, rue Serpente, 28; gr. in-8.
BAE	*Bulletin de l'Association amicale des anciens Élèves de l'École municipale de Physique et de Chimie industrielles de Paris.* Paris; in-8.
BAICN	*Bulletin de l'Association amicale des anciens Élèves de l'Institut chimique de Nancy.* Vesoul; in-8.
BAPF	*Bulletin de l'Association générale des Pharmaciens de France.* Montpellier, boulevard Victor-Hugo; in-8.
BCPC	*Bulletin mensuel de la Chambre syndicale des Produits chimiques.* Paris, place des Vosges, 9; in-8.
BDCG	*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.* Berlin, R. F.; gr. in-8.
BSC	*Bulletin de la Société chimique de Paris*, de 1863 à 1906; — *de France*, à partir de 1907. Paris, M.; in-8.
BSCP	*Bulletin mensuel du Syndicat général des Cuirs et Peaux de France.* Paris, rue de Lancry, 10; in-8.
BSEIN	*Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale.* Paris, rue de Rennes, 44; in-4.
BSIE	*Bulletin de la Société industrielle de l'Est.* Nancy, I. Na.; gr. in-8.
BSIM	*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.* Mulhouse; gr. in-8.
BSIN	*Bulletin de la Société industrielle du nord de la France.* Lille; gr. in-8.
BSNAF	*Bulletin des Séances de la Société nationale d'Agriculture de France.* Paris, rue de Bellechasse, 18; in-8.
BSPC	*Bulletin mensuel du Syndicat général des Produits chimiques.* Paris, 9, place des Vosges; in-8.
BSSN	*Bulletin de la Société des Sciences de Nancy.* Paris, Nancy, I. B.-L.; gr. in-8.
CAG	*Cinquantenaire scientifique de M.* ARMAND GAUTIER, 26 novembre 1911. Paris, I. L.; petit in-8.

CHMM *Rapport général sur les Travaux du Conseil central d'Hygiène publique et de Salubrité du Département de Meurthe-et-Moselle.* Nancy, I. B.-L.; in-8.

CR *Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences de l'Institut national de France.* Paris, G.-V.; in-4.

CRCH *Compte rendu des Séances du Conseil d'Hygiène publique et de Salubrité du Département de la Seine,* publié sous la direction du Préfet de Police. Paris, I. C.; gr. in-8.

ICH *L'Industrie chimique,* par A. Haller. Paris, J.-B. B.; in-18 jésus.

JAH *Jubilé scientifique de M.* Albin Haller, célébré à la Sorbonne le 2 février 1913. Paris, I. L.; in-8.

JPC *Journal de Pharmacie et de Chimie.* Paris, O.-D.; in-8.

JSCI *Journal of the Society of Chemical Industry.* London, V.; in-4.

MC *Memento du Chimiste.* Recueil publié sous la direction de MM. A. Haller et Ch. Girard. Paris, D. P.; in-8.

OAA *Onoranze centenarie internazionali ad* Amedeo Avogadro, *24 settembre* 1911. Torino; in-4.

PCS *Proceedings of the chemical Society of London.* London, R. C.; in-8.

RC *Revue générale de Chimie pure et appliquée* fondée par Ch. Friedel et G. F. Jaubert. Directeur : G. F. Jaubert. Paris, boulevard Malesherbes, 155; in-8 jésus.

REC *Exposition internationale de Chicago en* 1893. *Rapports* publiés sous la direction de M. Camille Krantz. Comité 19 : *Rapport* de M. Haller. Paris, I. N.; gr. in-8 jésus.

RJEP *Exposition universelle internationale de* 1900, *à Paris. Rapports du Jury international.* Classe 87 : *Rapport* de M. A. Haller. Paris, I. N.; in-8 jésus.

RMC *Revue générale des matières colorantes, de la teinture, de l'impression et des apprêts.* Directeur général : Léon Lefèvre. Paris, rue de Stockholm, 4; in-4 jésus.

RO *Revue générale des Sciences pures et appliquées.* Fondateur : Louis Olivier. Directeur : J.-P. Langlois. Paris, A. C.; in-4.

RR *Revue scientifique. Revue rose.* Directeur : Ch. Moureu. Secrétaire général : R. Dongier. Paris, rue de Châteaudun, 41 *bis*; in-4.

SCAC *Seventh international Congress of applied Chemistry, London, May 27 th to June 2nd* 1909 *: Organisation of the Congress. General Meetings.* London, P. C.; gr. in-8.

ThS *Thèse pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences physiques, soutenue par M.* A Haller *devant la Faculté des Sciences de Paris le 20 mars* 1879. Nancy, B.-L.; in-4.

VIKAC V. *Internationaler Kongress für angewandte Chemie. Berlin* 2.-8. *Juni* 1903. Bd. II. Berlin, D. V.; in-8 jésus.

VSNG *Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft.* 93. *Jahresversammlung von 4 bis 7. September* 1910 *in Basel.* Bd. I. *Vorträge und Sitzungsprotokolle.* Ou : *Actes de la Société helvétique des Sciences naturelles.* 93e *Session du 4 au 7 septembre à Bâle.* Volume I. *Conférences et Procès-verbaux des Séances.* Aarau, H. R. S.; in-8.

a.	année.
Bd.	Band.
f.	fascicule.
J.	Jahrgang.
n. s.	nouvelle série, new series.
P.	Partie.
v.	volume.
S.	Seite.
s.	série, series.
Sess.	Session.
t.	tome.
A. C.	Armand Colin.
B.	Typographie Barlatier.
B. T.	Bernard Tignol.
C. B.	Ch. Béranger.
C. D.	Charles Delagrave.
C. N.	Georges Carré et C. Naud.
D. P.	H. Dunod et E. Pinat.
D. V.	Deutscher Verlag.
F. A. B.	F.-A. Brockhaus.
G. C.	Georges Carré.
G.-V.	Gauthier-Villars.
H.	Hachette et Cie.
H. R. S.	H. R. Sauerländer und Co.
I. B.-L.	Imprimerie Berger-Levrault.
I. C.	Imprimerie Chaix.
I. L.	Imprimerie Lahure.
I. N.	Imprimerie nationale.
I. Na.	Imprimerie Nancéienne.
J.-B. B.	J.-B. Baillière et Fils.
L. G.	L. Geisler.
M.	Masson et Cie.
O. D.	Octave Doin et Fils.
P. C.	Partridge and Cooper.
P. W.	Printed by G. Edward Wrigt.
R. C.	R. Clay and Sons.
R. F.	R. Friedländer und Sohn.
U. T.	Unione typografico editrice.
V.	Vacher and Sons.

TABLE DES MATIÈRES.

SECTION I. — BIOGRAPHIE.

52871 Paris. — Imp. GAUTHIER-VILLARS, 55, quai des Grands-Augustins.